COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-TROISIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1976

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1976

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sulfuration de l'argent par la vapeur de soufre.*

Note (*) de Mme **Mueyyet Küçük** et M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

La génération isotherme de films Ag_2S β ($e \leq 5$ µ) par action de S_{vap} sur Ag ($130 \leq \theta \leq 170°C$; $p \leq 0,6$ Torr) est suivie au moyen du traceur ${}^{35}_{16}S$. L'étape interfaciale externe a une énergie (apparente) d'activation de 6 700 cal.mol^{-1} quand la pression est uniforme, contre 16 000 cal.mol^{-1} quand on utilise, à chaque température, la vapeur saturante de S_{liq}. La vitesse est proportionnelle à $p^{0,5}$.

Poursuivant l'interprétation de précédents travaux (1), l'un de nous a analysé dans une publication récente (2) l'étape interfaciale externe r de la sulfuration de l'argent par la vapeur de soufre, à des températures comprises entre 120 et 177°C. Comme l'avaient remarqué Llopis et coll. (3), l'énergie d'activation *apparente* $\Delta H_s^* = 16\,000$ cal.mol^{-1}, en fait obtenue sous la tension de vapeur saturante p_s du S_{liq} adjoint à celle ΔH_r^* propre à une pression p uniforme une part de l'enthalpie ΔH_v de vaporisation. Si cette dernière est constante et la vitesse proportionnelle à p^n ($0 \leq n \leq 1$), l'on a en effet

$$\Delta H_r^* = \Delta H_s^* - n \Delta H_v. \qquad (1)$$

Nous nous sommes dès lors proposé d'étudier expérimentalement, au moyen du traceur ${}^{35}_{16}S$, dans le même intervalle thermique mais sous pression constante, la génération, par action de la vapeur de soufre sur l'argent lamellaire, de films Ag_2S β n'excédant pas 5 µ (l'étape interfaciale externe étant ainsi quasi exclusivement régulatrice). Nos mesures étaient terminées quand ont paru les résultats de Lambertin (4), effectivement analogues bien qu'obtenus gravimétriquement en géométrie granulaire à des épaisseurs quintuples (l'étape interfaciale externe et la diffusion étant alors conjointement régulatrices).

Un disque poli par abrasion de 1,48 cm de diamètre est découpé dans une tôle d'argent pur de 0,5 mm de provenance « Matthes » (London) et exposé sur une face à de la vapeur de soufre marqué, après introduction dans un tube vertical en « pyrex ». Celui-ci est plongé dans un thermostat « VEB » (Berlin-Est) à relais électronique, comportant un thermomètre à mercure à contact ajustable magnétiquement, gradué en degrés de −60 à +300°C. A 40 cm de distance, l'autre extrémité de l'appareil (entièrement étanche) consiste en un dispositif semblable jouant le rôle de « point froid ». Il contient un mélange fondu de 2/3 de ${}^{32}_{16}S$ à 99,99 et de 1/3 d'isotope ${}^{35}_{16}S$ (période 89 jours), obtenu par irradiation durant 26 h de 2 g du précédent sous un flux de 7.10^{12} neutrons.cm^{-2}.s^{-1} dans le réacteur du Centre de recherches nucléaires de Çekmece (Turquie d'Europe). Des rodages et robinets appropriés, tout en facilitant les démontages et remontages, permettent, au moyen d'une pompe « Edwards-ED 50 », d'évacuer séparément les deux

tubes jusqu'à 10^{-3} Torr, puis les relier à l'instant zéro après stabilisations de leurs températures. On opère en discontinu, de minute en minute, en mesurant extérieurement au moyen d'un compteur « Geiger » le rayonnement β émis par le disque. Un étalonnage étant effectué quotidiennement avec 19,8 mg de ${}^{35}_{16}S$ étalés en couche mince, le soufre fixé à l'instant t est $q = 3.19,8.10^{-3}\ N/1,72.16\ N_0$ équiv. cm^{-2} (N et N_0 = coups par seconde respectivement frappés par le disque et l'étalon).

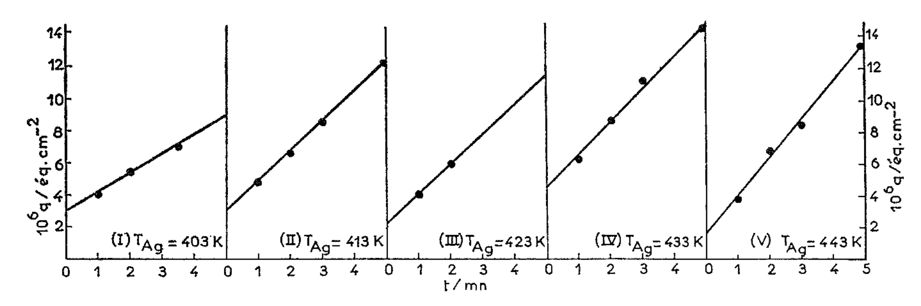


Fig. 1. — Avancements horaires à diverses températures, sous pression fixe de vapeur de soufre. (T_S = 403 K; p_S = 0,059 Torr).

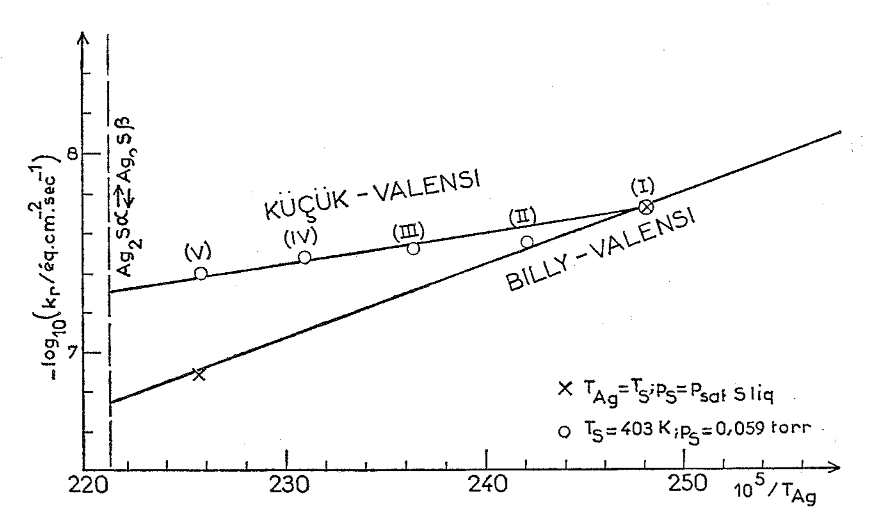


Fig. 2. — Variations thermiques de la constante de vitesse interfaciale externe.

Du côté argent, les températures ont été échelonnées de 10 en 10 entre 130 et 170°C. La première a été uniformément maintenue du côté soufre, mais la dernière y a en outre conditionné une expérience de contrôle. Les figures 1 et 2 résument les résultats. Les avancements horaires sont effectivement linéaires, bien qu'un effet Feiknecht [5] apparaisse à la faveur de la sensibilité du procédé. La constante k_r satisfait à la loi d'Arrhénius, que le soufre soit à la température-même de l'argent ou bien toujours à 130°C.

Dans le premier cas, les résultats de Billy-Valensi (1) sont confirmés, en particulier l'énergie $\Delta H_s^* = 16\,000$ cal.mol^{-1}. Dans le second, l'énergie moindre $\Delta H_r^* = 6\,700$ cal.mol^{-1} est en accord avec celle obtenue par Lambertin (4).

Pour calculer n, il faut connaître les tensions saturantes de S_{liq}. L'on dispose de deux groupes de données : d'une part, celles propres à l'intervalle 184-446°C (6) où l'enthalpie de vaporisation $\Delta H_v = 16\,610$ cal.mol^{-1} change peu; d'autre part, celles propres à l'intervalle 120-145°C (7) où se manifeste la valeur différente $\Delta H_v = 19\,250$ cal.mol^{-1} (4). Dans le domaine intermédiaire 130-170°C, ΔH_v varie donc rapidement, ce qui paraît du au fait que, tandis que la vapeur saturante, où S_8 prédomine, s'y modifie peu (d'après les enthalpies libres de formation de S_8, S_6, S_2 gaz en fonction de T), le soufre liquide y passe de la forme S_λ presque exclusive au mélange quasi constant $2/3\ S_\lambda + 1/3\ S_\mu$ (8). Nous avons donc interpolé au moyen de l'équation d'Antoine obtenue en soumettant les données effectives à l'ordinateur « IRIS 45 CII » de l'Université de Poitiers, selon un programme préconisé par Cabani et coll. (9). L'expression fournie

$$\log_{10}(p_s/\mathrm{Torr}) = 4{,}885 - \frac{1235{,}1}{\theta/°\mathrm{C} + 72{,}03}, \tag{2}$$

indique que p_s varie de 0,059 Torr pour 403 K à 0,604 Torr pour 443 K. Nos résultats et ceux de Billy-Valensi (1) vérifient alors à 1 % près l'expression numérique

$$k_r = 3{,}26.10^{-4}\sqrt{p/\mathrm{Torr}}\ \exp\ (-3\,375\ \mathrm{K/T}). \tag{3}$$

Bien que la relation (1) ne s'applique pas *a priori* quand ΔH_v varie avec T, elle conduit à $n = 0{,}483$ avec

$$\Delta H_s^* = 16\,000\ \mathrm{cal.mol^{-1}}; \qquad \Delta H_r^* = 6\,700\ \mathrm{cal.mol^{-1}}; \qquad \Delta H_v = 19\,250\ \mathrm{cal.mol^{-1}},$$

valeur de Lambertin (4) convenant encore à 413 K.

Du point de vue mécanisme, l'étape externe r se décompose en plusieurs stades, dont la somme des inverses des constantes cinétiques vaut globalement $1/k_r$ (2) : le fait que ΔH_r^* et n ne soient pas modifiés par les conditions suggère qu'un seul d'entre eux est régulateur. Barret (10) a discuté selon les cas l'influence, généralement complexe, de la pression : une loi en $p^{1/2}$ implique une adsorption dissociante. L'on pourrait ainsi regarder comme régulateur le troisième chaînon du schéma hypothétique

$$S_{8\,(g)} \rightleftarrows S_{8\,(ad)}; \qquad S_{8\,(ad)} \rightleftarrows S_{6\,(ad)} + S_{2\,(ad)}; \qquad S_{2\,(ad)} + 4\,e^-_{Ag_2S} \rightarrow 2\,S^{2-}_{Ag_2S}; \qquad \ldots,$$

tandis que le premier satisferait à un équilibre de Langmuir sous pression peu élevée et le second à une loi bidimensionnelle d'action de masse.

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) M. Blly et G. Valensi, *Proc. CITCE.*, 6, 1955, p. 371 (Butterworth, London); *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.

(2) G. Valensi, *An. Quim.*, 71, 1975, p. 1048 (dépôt le 24 octobre 1974).

(3) J. Llopis, J. M. Gamboa et L. Arizmendi, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, p. 294.

(4) M. Lambertin et J. C. Colson, *J. Chim. Phys.*, 72 1975, p. 1124; M. Lambertin, *Thèse*, Dijon 1975, p. 6 et 22.

(5) *Voir* G. Valensi, *in* J. Benard, *Oxydation des métaux*, I, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 195.
(6) *Voir* G. C. Schessinger, *in* R. C. Weast, *Handbook of Chem. and Phys.*, Chemical Rubber Co Cleveland 1970, p. D 171.
(7) P. West et M. Menzies, *J. Phys. Chem.*, 33, 1929, p. 1880.
(8) G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New-York 1923, p. 535 et 538.
(9) S. Cabani, G. Conti et L. Lepori, *Trans. Far. Soc.*, 67, 1971, p. 1933.
(10) P. Barret, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 225.

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie nucléaire
de la Faculté de Chimie d'Istanbul,
Istanbul,
Turquie.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesures impulsionnelles de capacités d'électrodes; cas des interfaces or polycristallin-solutions acides concentrées.* Note (*) de M. **Robert Durand**, présentée par M. Gaston Charlot.

Il apparaît que les constantes de temps relatives à la réorientation des dipôles eau de ces interfaces ne peuvent dépasser 10 à 20 ns; après élimination des traces d'oxygène la forme des courbes capacité – tension d'électrode montre que sur l'or semble subsister une énergie de chimisorption de l'eau non nulle.

INTRODUCTION. – Pour des temps t de polarisation de quelques 10^{-8} s et des surtensions η de quelques millivolts l'écart du comportement d'une interface métal-solution aqueuse concentrée par rapport à celui d'un condensateur idéal peut correspondre soit aux réorientations des dipôles eau de l'interface, de constantes de temps τ, soit à des phénomènes d'électrosorption rapides de constante de temps τ_i.

En l'absence d'électrosorption, dans la capacité de couche compacte C_∞ mesurée pour $t \ll \tau$ n'interviendrait que la polarisabilité électronique et atomique de l'eau. Dans la capacité C mesurée pour $t > \tau$ peut intervenir [(1), (2)] en plus, l'effet de la variation du champ électrique à l'interface sur l'orientation de groupes de molécules d'eau (clusters) et sur celle de molécules d'eau isolées, ainsi que sur le passage d'une forme à l'autre. Si l'énergie de chimisorption des molécules d'eau isolées est faible, le nombre de ces molécules est négligeable et seul est à considérer le retournement des groupes : dans la théorie envisagée [(1), (2)] les courbes représentant C en fonction de la charge q_M ou de la tension E de l'électrode seraient alors symétriques et présenteraient un maximum d'ordonnée voisine de 2 C_∞ au point de charge nulle (p. c. n.); ce devrait être le cas pour l'or qui est l'un des métaux les moins hydrophiles (3).

En présence d'électrosorption, pour $\tau < t \ll \tau_i$ on mesure la capacité « haute fréquence » :

$$C = \left[\frac{\partial(q_M + \lambda_i F \Gamma_i)}{\partial E}\right]_{\Gamma_i}$$

(q_M charge libre, λ_i coefficient de transfert partiel et Γ_i concentration superficielle), qui fait aussi intervenir la polarisabilité électronique de l'espèce i électrosorbée et des dipôles espèce i-métal. Pour $t > \tau_i$ on obtient la capacité « basse fréquence » $C + C_i$: C_i est la capacité d'adsorption, due à la variation de Γ_i produite par le signal de mesure. Si lorsque Γ_i augmente fortement, la polarisabilité due à chaque espèce électrosorbée i diminue pour tendre vers celle d'une liaison covalente, les courbes C (E) et C_i (E) pourront présenter un maximum dans la même zone.

Dans notre cas où l'on utilise à partir d'une tension stationnaire une impulsion galvanostatique d'intensité I_G, la pente de la courbe $\eta(t)$ passerait de la valeur $I_G C_\infty^{-1}$ à $I_G C^{-1}$, l'abscisse de l'intersection des tangentes étant $\tau C_\infty C^{-1}$, lors de la relaxation de l'eau.

Si les mesures en basse fréquence ont fourni les caractéristiques à l'équilibre des interfaces or polycristallin-solutions aqueuses diluées [(3), (4)], les mesures en haute fréquence ou par impulsion sont encore ponctuelles (5) et doivent être réalisées en solution assez

concentrée pour que les différentes relaxations de couche diffuse [références 26 à 32 en ([6])] ne les faussent pas; de plus la capacité mesurée est alors voisine de la capacité de couche compacte ([7]).

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les solutions préparées à partir d'acide « Suprapur » et d'eau purifiée au moyen d'un appareil « Super Q » sont préélectrolysées sur cathode auxiliaire d'or pendant 24 h. La micro-électrode, en or à 99,999 %, est un fil cylindrique de 0,05 à 0,25 mm de diamètre ou une sphère faite au four à induction sous atmosphère contrôlée (Ar ou Ar-H_2); dans le cas de H_2SO_4 et HCl, elle est soudée sur un rodage en verre au calcium à fort coefficient de dilatation. Dans le cas de HF la cellule, en P. T. F. E., est placée dans une enceinte remplie d'argon; l'étanchéité entre or et P. T. F. E. est réalisée par de la colle « Rhodorsil ».

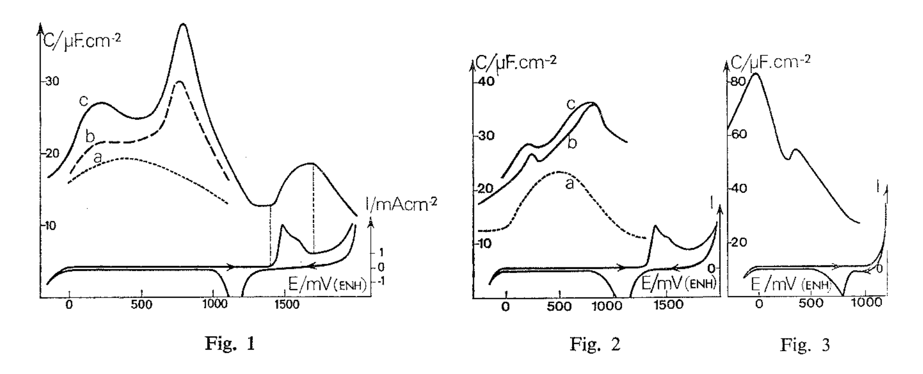


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Mesures relatives à une solution H_2SO_4 1 M, à 20°C (aires réelles).

Fig. 2. — Mesures relatives à des solutions HF 2 M (*a* et *b*) et 10 M (*c*), à 20°C (aires reelles).

Fig. 3. — Mesures relatives à une solution HCl 1 M, à 20°C (aires réelles).

L'étanchéité du dispositif est contrôlée en vérifiant que la tension de l'électrode d'or ([8]) en solution sulfurique, sous pression d'hydrogène, ne diffère pas de E. R. H. de plus de quelques millivolts. L'absence de film liquide entre l'électrode et son support et l'efficacité de la préélectrolyse sont vérifiées par voltammétrie linéaire (*fig.* 1); la coulométrie de l'oxygène adsorbé effectuée jusqu'au minimum de la courbe voltammétrique I (t) (*fig.* 1), ou jusqu'au point d'inflexion des courbes de charge anodique, nous fournit une estimation [([9]), ([10])] du coefficient de rugosité.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Bien que le montage déjà décrit (11) ait actuellement un temps de montée de 4 ns la réponse η (t) n'est prise en compte qu'à partir de 10 à 20 ns et l'observation prolongée jusqu'à plus de 200 ns. Dans le cas de HF et H_2SO_4 au voisinage du p. c. n. (faible adsorption des ions HF_2^- et HSO_4^-) on ne décèle pas sur η (t) de changement de pente significatif; l'étude des courbes C (E) obtenues confirmera que τ n'est pas supérieure à 10 ou 20 ns. Pour HCl, dans une zone de tension de 500 mV, anodique par rapport au p. c. n. (assez forte adsorption de Cl^-), on décèle une courbure de η (t) qui montre que l'électrosorption de Cl^- est un phénomène initialement rapide (τ_i/C_i faible).

En solution sulfurique (M), avant tout traitement de l'électrode, les courbes C (E) (*fig.* 1 *a*) présentent un maximum à une tension peu reproductible comprise entre 0,35 et 0,65 V/ENH. Nous attribuons cela à des traces d'oxygène présentes initialement sur l'électrode en quantité variable; en effet, la désorption spontanée de telles traces étant très lente ([12]), en procédant à une réduction à −0,25 V/ENH pendant 2 mn, la capacité augmente et la courbe C (E) prend une forme reproductible, qui dépend de la teneur en oxygène du gaz de barbotage :

– argon ou hélium contenant 1 v. p. m. d'oxygène (*fig.* 1 *b*);

– hélium purifié sur zéolithes dans l'azote liquide ou hydrogène purifié par membrane Pd-Ag (*fig.* 1 *c*).

Alors que les courbes de voltammétrie et les valeurs des capacités sont inchangées quand on substitue l'hydrogène pur à l'hélium pur, on voit que des traces d'oxygène (*fig.* 1, *a* et *b*) modifient notablement les valeurs de C ([5]). La réduction à −0,25 V risquerait de faire entrer de l'hydrogène dans le métal [([10]), ([13])]; c'est pourquoi, après réduction, l'électrode est d'abord portée à +0,30 V pour éliminer l'hydrogène éventuel.

Avec HF (*fig.* 2) et HCl (M) (*fig.* 3) les risques de dissolution de l'anode rendent la préélectrolyse moins efficace; chacune des courbes tracées correspond à une moyenne portant au moins sur cinq expériences. Pour HF (2 M) on observe une courbe C (E) symétrique, avec un maximum vers 0,5 V/ENH quand le système d'électrodes n'est pas parfaitement étanche (*fig.* 2 *a*) et qui devient dissymétrique une fois l'étanchéité réalisée (*fig.* 2 *b*); cependant la faible concentration en H^+ (pH $\simeq$ 1) et HF_2^- ne permet pas alors de négliger la couche diffuse et la mesure a été reprise (*fig.* 2 *c*) dans HF 10 (M) (pH $\sim$ 0,3).

Les variations de $C+C_i$ ne seront pas étudiées en détail ici; on obtient par exemple un maximum de capacité d'adsorption à 0,80 V/ENH pour H_2SO_4 et vers 0,7 V pour HCl.

Discussion. — La forme des courbes η (*t*) et l'analyse des courbes C (E) montrent que pour l'or τ ne peut être supérieur à 10 ou 20 ns; cette conclusion est conforme à un résultat ([6]) récent relatif au mercure (τ < 20 ns).

Compte tenu des tensions aux p. c. n. [([14]), ([15])], résultant d'une étude de la bibliographie : +0,16 ± 0,02 V pour HF (2 M) et +0,06 ± 0,04 V pour H_2SO_4 (M), la forme symétrique des courbes C (E) (*fig.* 1 *a*, 2 *a*), obtenues quand subsistent des traces d'oxygène sur la surface, correspondrait au cas simple envisagé initialement avec des maximums correspondant à des p. c. n. fortement déplacés vers les tensions positives, en raison de l'augmentation du travail d'extraction dû à l'oxygène adsorbé; les courbes dissymétriques (*fig.* 1 *c*, 2 *b*) dont les maximums respectifs à +0,26 ± 0,03 V et +0,22 ± 0,02 V sont faiblement anodiques par rapport aux p. c. n. [([14]), ([15])] correspondants, ressemblent à celles obtenues sur le mercure [([16]), ([6]), ([2])] : en l'absence d'oxygène il subsisterait donc une énergie de chimisorption non nulle; les déterminations indirectes en solutions diluées de fluorures ([3]) font également apparaître un décalage positif du maximum voisin du p. c. n.

Le deuxième maximum (*fig.* 1 et 2) fait intervenir la polarisabilité des anions, et aussi probablement ([2]) l'interaction entre l'électrosorption des anions et la relaxation de l'eau.

On remarquera qu'en solution HCl (M), pour laquelle la tension au p. c. n. [([14]), ([15])] est −0,15 ± 0,05 V, la polarisabilité maximale de l'interface (*fig.* 3) est atteinte bien

avant que Γ_i n'atteigne elle-même de fortes valeurs; pour celles-ci la polarisabilité importante de l'ion Cl^- isolé ne se manifeste plus ($\lambda_i \sim 1$).

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) B. B. Damaskin et A. N. Frumkin, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 173.
(2) R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 59, 1975, p. 229.
(3) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *J. Electroanal. Chem.*, 41, 1973, p. 193.
(4) Chau Nguyen Van Huong, J. Clavilier et M. Bonnemay, *J. Electroanal. Chem.*, 65, 1975, p. 531.
(5) J. P. Hoare, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 1289.
(6) K. Doblhofer et A. A. Pilla, *J. Electroanal. Chem.*, 39, 1972, p. 91.
(7) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4819.
(8) M. Rosen et S. Schuldiner, *Electrochim. Acta*, 8, 1973, p. 687.
(9) A. A. Michri, A. G. Pshchenichnikov et R. K. Burshtein, *Soviet Electrochem.*, 8, 1972, p. 351.
(10) F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine, *Surface Science*, 46, 1974, p. 265.
(11) R. Durand, J. Amosse et M. J. Barbier, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 207.
(12) S. Schuldiner et M. Rosen, *Electrochim. Acta*, 19, 1974, p. 895.
(13) F. Chao et M. Costa, *Colloque Physique et Chimie des Surfaces*, Brest 1975.
(14) D. D. Bode, T. N. Andersen et H. Eyring, *J. Phys. Chem*, 71, 1967, p. 792.
(15) K. I. Noninski et E. M. Lazarova, *Soviet Electrochem.*, 9, 1973, p. 648.
(16) A. W. M. Verkroost, M. Sluyters-Rehbach et J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 1.

E.R.A., C.N.R.S. n° 388,
E.N.S. d'Électrochimie et Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des interactions entre fils de polyester et quelques produits modèles constitutifs des colles acryliques par chromatographie en phase liquide et gazeuse.* Note (*) de MM. **Bernard Chabert**, **Jacques Chauchard**, **Jean-Pierre Soulier** et Mme **Noëlle Valentin**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir de la forme des chromatogrammes et des volumes de rétention obtenus en chromatographie en phase liquide (eau) et en phase gazeuse (hélium), les auteurs montrent les rôles respectifs joués par les monomères constitutifs des polymères acryliques utilisés pour l'encollage des fils de polyester. Les deux techniques s'avèrent complémentaires pour apporter des renseignements sur l'imprégnation en milieu aqueux et les interactions à l'état sec dans un large domaine de température.

Les polymères acryliques utilisés pour l'encollage industriel des fils de polyester sont préparés entre autres, par copolymérisation des monomères suivants en proportions variables : acide acrylique, acrylate d'éthyle, acrylonitrile. Pour préciser les rôles respectifs de ces monomères dans les processus d'imprégnation du fil par la colle en solution aqueuse, puis d'adhésion à l'état sec, nous avons étudié les interactions du polyester (polytéréphtalate d'éthylène glycol) avec trois produits modèles : acide propionique, propionate d'éthyle, propionitrile. La chromatographie en phase gazeuse a déjà été utilisée pour déterminer des paramètres thermodynamiques d'interaction entre des réactifs chimiques à l'état de vapeur et des fibres textiles jouant le rôle de phase stationnaire [(1), (2)]. En chromatographie en phase liquide, la transposition est délicate en raison de la présence du liquide vecteur dont la polarité joue un rôle important. Par contre, cette technique présente l'avantage de pouvoir travailler dans des conditions proches de la réalité. En particulier dans le cas de l'encollage des fils textiles, la chromatographie en phase liquide permet d'apprécier, au moins qualitativement, les interactions se développant au cours d'une opération dynamique où sont mis en présence deux substrats dont l'un est solide (polymère textile) et l'autre en solution aqueuse (colle).

INTERACTIONS EN MILIEU AQUEUX PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE. — Le chromatographe utilisé, conçu avec l'aide de la Société « Touzart et Matignon » comprend essentiellement : une pompe « Milton-Roy » à deux pistons avec amortisseurs de pulsations, un détecteur réfractométrique différentiel « L.D.C. » et un four permettant de porter la température de la colonne d'échantillon de 25 à 150°C. Les fils de polyester découpés en éléments d'environ 3 mm de longueur, dégraissés par traitement au soxhlet de 3 h à l'éther et 3 h à l'éthanol, sont tassés régulièrement dans une colonne en acier inoxydable de 30 cm de longueur et de 5 mm de diamètre. Le liquide vecteur est de l'eau déminéralisée et filtrée circulant dans le double circuit (échantillon et référence) avec un débit D_s de 50 cm^3/h. L'injection des produits modèles (1 µl) est effectuée à l'aide d'une seringue. V_g est calculé à partir de la relation

$$V_g = \frac{D_s}{mv} dR$$

m, masse de fil dans la colonne;

v, vitesse de déroulement du papier enregistreur;

dR, distance de rétention notée sur le chromatogramme.

L'alcool éthylique a été considéré comme non retenu par la fibre en milieu aqueux et son volume de rétention a été pris comme volume-mort V_m de l'appareillage. La variation des volumes de rétention réduits ($V'_g = V_g - V_m$) des trois produits modèles, entre la température ambiante et la température d'ébullition de l'eau, est donnée dans la figure 1 et le tableau ci-dessous. Une étude préalable a montré que V_g était indépendant du débit du liquide vecteur entre 20 et 100 cm^3/h.

On constate que l'acide propionique n'est pratiquement pas retenu par les fils de polyester en milieu aqueux, les volumes de rétention sont peu supérieurs au volume-mort de l'appareillage et les chromatogrammes sont toujours symétriques. Le propionitrile est également peu retenu au-dessous de 70°C, mais au-dessus de cette température V'_g augmente et les chromatogrammes deviennent dissymétriques. Le propionate d'éthyle présente des chromatogrammes dissymétriques dès la température ambiante et des valeurs de V'_g environ dix fois plus élevées que pour les deux réactifs précédents. Au-dessus de 60-70°C, les

TABLEAU

	V'_g à 34°C (cm^3/g)	V'_g à 81°C (cm^3/g)	É. (°C)	δ (cal/cm^3)$^{1/2}$	δd (cal/cm^3)$^{1/2}$	δa (cal/cm^3)$^{1/2}$	P
Eau.................			100	23,5	7	22,4	0,819
Acide propionique....	0,01	0,02	141,1	10,4	8,15	6,43	
Propionitrile.........	0,015	0,06	97,2	10,5	8	6,82	0,753
Propionate d'éthyle...	0,13	0,13	99,1	8,74	7,64	4,28	0,096

volumes de rétention du propionate d'éthyle augmentent rapidement, les chromatogrammes deviennent très dissymétriques et le mécanisme de chromatographie de partage devient prépondérant (franchissement de la zone de transition vitreuse du polymère en présence d'eau).

Les paramètres de solubilité δ d'Hildebrand ([3]) donnés dans le tableau expliquent mal la distribution des trois réactifs entre la phase mobile aqueuse (δ = 23,2) et la phase fixe polymérique (δ = 10,7). La plus forte rétention du propionate d'éthyle par la phase la moins polaire (polyester) s'interprète mieux si on distingue d'une part le paramètre δ*d* lié aux forces de dispersion et le paramètre δ*a* lié aux forces polaires et si, d'autre part, on prend en considération sa polarité fractionnelle beaucoup plus faible que celles des autres réactifs ([4]).

INTERACTIONS EN ATMOSPHÈRE SÈCHE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — L'appareillage utilisé est constitué par un chromatographe « Carlo Erba Fractovap GT » à programmation de température et détection par catharomètre. La colonne d'échantillon est préparée dans les mêmes conditions que pour la chromatographie en phase liquide. Le gaz vecteur est de l'hélium U dont le débit est maintenu constant à 50 cm^3/mn. Pour que les résultats obtenus à différentes températures soient comparables (même concentration de soluté sur le polymère) et que les conditions chromatographiques soient le plus proche possible des conditions idéales, tous les volumes de rétention spécifique réduits V'_g considérés correspondront à des valeurs extrapolées à quantité injectée nulle ([5]). Une étude parallèle a été conduite avec de l'octane dont l'inertie vis-à-vis du polyester est connue dans le domaine de température étudié (40-120°C).

Les courbes de variation log $V'_g = f(1/T)$ des différents produits sont données dans la figure 2. On peut remarquer que les volumes de rétention de l'acide propionique sont environ cent fois plus élevés que ceux des autres produits étudiés. La forte réactivité de l'acide propionique vis-à-vis des sites de sorption les plus actifs du polyester se manifeste par des volumes de rétention d'autant plus élevés que la quantité injectée est faible et par des chromatogrammes très dissymétriques. Pour le propionitrile, V'_g augmente très peu lorsque la quantité injectée diminue et les chromatogrammes sont légèrement dissymétriques. Pour le propionate d'éthyle et l'octane, V'_g est indépendant de la quantité

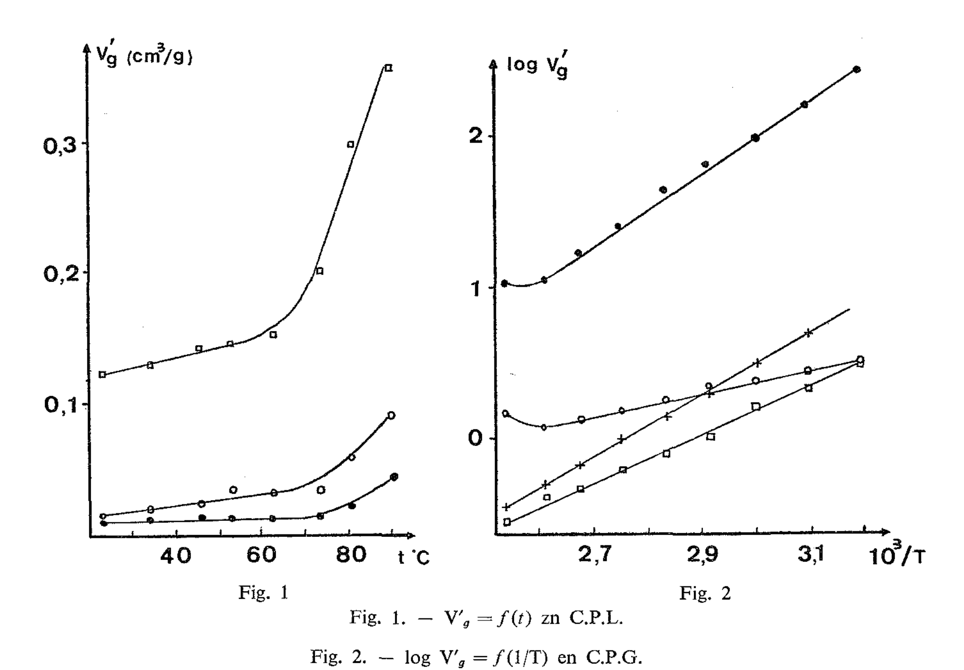


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — $V'_g = f(t)$ zn C.P.L.

Fig. 2. — log $V'_g = f(1/T)$ en C.P.G.

● acide propionique; ○ propionitrile; □ propionate d'éthyle; + *n* octane.

injectée et les chromatogrammes sont symétriques, ce qui dénote l'absence d'interactions spécifiques. De plus, dans le cas de ces deux derniers corps, log $V_g = f(1/T)$ est une droite dans tout le domaine de température étudié. Au contraire, pour l'acide propionique et le propionitrile, la linéarité n'est vérifiée que jusque vers 70°C, température au-dessus de laquelle le volume de rétention connaît une augmentation inattendue. Cette anomalie dans la courbe de variation log $V_g = f(1/T)$ a été utilisée dans de précédentes études pour mettre en évidence la transition vitreuse par injection de composés susceptibles de diffuser dans la masse du polymère, donc sensibles à ses modifications de structure [(2)-(6)]. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le mécanisme de sorption est alors la somme de deux contributions : adsorption en surface et solubilité. Cette seconde contribution (chromatographie de partage) devient prépondérante pour l'acide propionique et le propionitrile au-dessus de 90°C alors qu'aucune diffusion importante est observée avec le propionate d'éthyle et l'octane.

En conclusion, les deux techniques chromatographiques sont à même d'apporter des informations intéressantes et complémentaires sur le rôle des différents monomères constitutifs des colles acryliques dans les processus d'imprégnation de fils de polyester en milieu aqueux (favorisée par la présence d'acrylate d'éthyle) et d'adhésion à l'état sec (favorisée par la présence d'acide acrylique).

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) A. B. LITTLEWOOD, C. S. G. PHILLIPS et D. T. PRICE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1480.
(2) B. CHABERT, J. CHAUCHARD, G. EDEL, J. P. SOULIER et N. VALENTIN, *J. Chem. Phys.*, 72, 1975, p. 215.
(3) C. M. HANSEN, *J. Point Technology*, 39, 1967, p. 104.
(4) *Encyclopedia of Polymer Science and Technologie*, 1967, Whiley and Sons, Inc. New York.
(5) M. CHAVANNE, B. CHABERT, G. EDEL et J. P. SOULIER, *Bull. Sc. I.T.F.*, 1, 1972, p. 117.
(6) B. CHABERT, J. CHAUCHARD, G. EDEL et J. P. SOULIER, *Eur. Polymer. J.*, 9, 1973, p. 993-1006.

Laboratoire de Chimie 1er *cycle,*
Synthèse minérale,
Université Claude-Bernard,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne*
et
Institut Textile de France,
Section Lyon,
chemin des Mouilles,
69130 *Ecully.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Tungstates doubles d'uranium IV et de lithium.*

Note (*) de Mme **Marie-Renée Lee**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Li_2WO_4-UW_2O_8 met en évidence trois phases : $Li_4U(WO_4)_4$, $Li_2U(WO_4)_3$ et $Li_2U_4(WO_4)_9$; les deux premières sont des surstructures de la wolframite, la dernière est une déformation de la phase cubique $Li_2Th_4(WO_4)_9$.

Les tungstates doubles de lithium et d'ions lanthanidiques trivalents, de formule $LiLn(WO_4)_2$, ont une structure qui dérive de la wolframite $FeWO_4$ [(1), (2)]. Il nous a paru intéressant de rechercher les possibilités de substitution dans la wolframite du cation bivalent par le lithium et un ion tétravalent : U IV.

Cette Note concerne l'étude du système Li_2WO_4-UW_2O_8.

Le mode opératoire est le même que celui décrit pour l'étude du système

$$Na_2WO_4\text{-}UW_2O_8 \quad (^3).$$

Résultats. — Deux composés sont bien identifiés pour 33 et 50 moles % de UW_2O_8 qui correspondent aux formules respectives : $Li_4U(WO_4)_4$ et $Li_2U(WO_4)_3$.

$Li_4U(WO_4)_4$, de couleur vert foncé, est obtenu par l'intermédiaire de $Li_2W_2O_7$ et de UO_2 suivant les réactions :

$$2Li_2WO_4 + UW_2O_8 \rightarrow 2Li_2W_2O_7 + UO_2 \quad \text{à } 600^\circ C,$$

$$2Li_2W_2O_7 + UO_2 \rightarrow Li_4U(WO_4)_4 \quad \text{à } 720^\circ C.$$

$Li_2U(WO_4)_3$, de couleur marron, se forme selon la réaction :

$$Li_4U(WO_4)_4 + UW_2O_8 \rightarrow 2Li_2U(WO_4)_3 \quad \text{à } 750^\circ C.$$

Les deux composés ont une fusion non congruente, à 760° pour $Li_4U(WO_4)_4$ et 815° pour $Li_2U(WO_4)_3$.

L'étude sur monocristal montre que les deux phases admettent la symétrie monoclinique (P 2/C). Leurs paramètres respectifs sont très proches (tableau I).

Tableau I

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β
$Li_4U(WO_4)_4$	19,765	5,829	5,003	92°52′
$Li_2U(WO_4)_3$	19,850	5,795	5,011	94°22′
$LiTm(WO_4)_2$	9,932	5,774	5,010	94°
$NiWO_4$	4,60	5,66	4,91	90°5′

Les spectres de diffraction X sont rapportés dans les tableaux II et III.

Les mailles cristallines des deux tungstates d'uranium identifiés, comme celles des composés $LiLn(WO_4)_2$, sont des surstructures de celle de la wolframite MWO_4, où M = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Zn^{2+}.

La phase $Li_2U(WO_4)_3$ peut être considérée comme une substitution couplée isomorphe dans MWO_4 telle que

$$M^{2+} = 2/3\,Li^{+} + 1/3\,U^{4+}.$$

L'ordre qui s'établit entre les chaînes $(WO_4)_n$ et les chaînes parallèles où se répartissent les ions Li^+ et U^{4+} entraîne le quadruplement du paramètre *a*.

TABLEAU II

Diffraction X de $Li_4U(WO_4)_4$

d_{obs} (Å)	*h k l*	d_{calc} (Å)	Intensité
9,90	2 0 0	9,87	F
5,84	0 1 0	5,83	m
4,930	4 0 0	4,935	TF
4,552	2 0 $\bar{1}$	4,550	tf
4,358	3 1 0	4,363	M
3,795	0 1 1	3,794	f
3,587	2 1 $\bar{1}$	3,587	f
3,343	3 1 $\bar{1}$	3,342	m
3,286	6 0 0	3,290	F
3,274	5 1 0	3,269	F
3,235	3 1 1	3,234	m
3,058	4 1 $\bar{1}$	3,064	m
2,951	4 1 1	2,954	m
2,880	1 2 0	2,883	m
2,861	6 1 0	2,865	m
2,787	5 1 $\bar{1}$	2,789	f
2,680	5 1 1	2,685	f
2,500	1 2 $\bar{1}$ 0 0 2	2,505 2,498	
2,458	2 2 $\bar{1}$	2,454	F
2,265	4 2 $\bar{1}$	2,266	f
2,218	4 2 1	2,220	f

TABLEAU III

Diffraction X de $Li_2U(WO_4)_3$

d_{obs} (Å)	*h k l*	d_{calc} (Å)	Intensité
5,795	0 1 0	5,794	f
4,945	4 0 0	4 948	M
4,328	2 0 1	4,330	tf
3,782	0 1 1	3,784	F
3,760	4 1 0	3,763	m
3,095	4 1 $\bar{1}$	3,093	TF
2,923	4 1 1	2,926	F
2,898	0 2 0	2,898	M
2,769	2 2 0	2,780	tf
2,503	0 2 1 4 2 0 0 0 2	2,506 2,500 2,498	F
2,473	1 2 1 8 0 0	2,475 2,474	m
2,302	4 0 $\bar{2}$	2,301	f
2,208	4 2 1	2,203	f
2,198	2 1 2 9 0 0	2,201 2,100	f
2,130	8 1 $\bar{1}$	2,127	f
2,025	4 1 2 8 1 1	2,028 2,018	f

La phase $Li_4U(WO_4)_4$ résulte d'une substitution, avec un taux de remplissage égal à 56,25 % des sites octaédriques disponibles, celui-ci étant égal à 50 % pour MWO_4 et les phases de substitution isomorphe.

Pour les mélanges riches en UW_2O_8, chauffés à 900°, on observe la formation d'un autre tungstate double dont la composition exacte n'a pu être précisée.

Les monocristaux isolés, de couleur noire, sont monocliniques (C *c* ou C 2/*c*), avec les paramètres suivants :

$$a = 14{,}05\,\text{Å}, \qquad b = 14{,}24\,\text{Å}, \qquad c = 13{,}86\,\text{Å}, \qquad \beta = 93°10'.$$

Nous remarquons que cette maille pseudocubique est une déformation de celles des composés $Li_2Th_4 (XO_4)_9$ identifiés au laboratoire ([4]); ils cristallisent dans le système cubique avec un paramètre égal à 14,52 Å pour X = W et 14,48 Å pour X = Mo.

TABLEAU IV

Diffraction X de $Li_2U_4 (WO_4)_9$

d_{obs} (Å)	*h k l*	d_{calc} (Å)	Intensité	d_{obs} (Å)	*h k l*	d_{calc} (Å)	Intensité
5,816	$1\ 1\ \bar{2}$	5,796	f	3,040	$3\ 3\ \bar{2}$	3,048	m
3,801	$1\ 3\ \bar{2}$	3,800	M	2,900	$2\ 2\ \bar{4}$	2,898	m
3,570	0 4 0	3,56	TF	2,514	5 1 2	2,511	f
3,449	0 4 1	3,447	TF	2,498	4 4 0	2,498	f
3,206	$4\ 0\ \bar{2}$	3,200	F	2,431	3 5 0	2,432	m
3,097	$4\ 2\ \bar{1}$	3,101	M				

Cette analogie nous incite à attribuer la formule $Li_2U_4 (WO_4)_9$ à la phase riche en UW_2O_8. Son spectre figure dans le tableau IV.

(*) Séance du 10 mai 1976.

([1]) V. K. TRUNOV et A. A. EVDOKIMOF, *Kristallografija*, 5, 1974, p. 994-997.
([2]) G. LE FLEM, R. SALMON et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1431.
([3]) M. R. LEE et P. MAHÉ, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1137.
([4]) J. THORET, *Rev. Chim. minér.*, 11, 1974, p. 237.

Laboratoire de Chimie minérale,
E.R.A. n° 9 (C.N.R.S.),
Université Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques catalysées par les rhodiumcarbonyles dans les conditions de l'oxosynthèse.* Note (*) de M. **Eugène Ucciani**, **Richard Laï** et **Loïc Tanguy**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les conditions normales de l'oxosynthèse sept aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques sont convertis très sélectivement en composés carbonylés saturés en présence de $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ comme précurseur catalytique. L'hydrogénation, qui nécessite la présence de CO, peut être rendue préférentielle vis-à-vis des aldéhydes à température plus basse.

La même hydrogénation sélective est plus difficile, aussi bien par catalyse homogène (réaction moléculaire) que par catalyse hétérogène (réaction de surface) lorsqu'on utilise Rh/Al_2O_3 comme précurseur sous pression de H_2 et CO. L'hydrogénation atteint rapidement une limite, dans le cas des aldéhydes et cétones polaires, qui semble due à un empoisonnement du catalyseur.

L'oxosynthèse de certaines oléfines fonctionnelles conduit à des résultats diamétratralement opposés selon la nature du métal de transition du précurseur catalytique mis en jeu. L'examen comparé d'un précurseur homogène à base de cobalt ($Co_2(CO)_8$) et hétérogène à base de rhodium (Rh/Al_2O_3) nous a conduits aux résultats du tableau I ([1]).

TABLEAU I

Réactions de quelques composés oléfiniques dans les conditions de l'oxosynthèse
($pH_2 = pCO = 80$ bar, 120°C, $Co_2(CO)_8$: 10^{-2} mole/mole, Rh/Al_2O_3 : 5.10^{-3} at.g/mole)

Composé oléfinique	Précurseur	Produit obtenu	Proportion ([a]) (%)
CH_3 >C = CHCOOMe CH_3	Rh/Al_2O_3	CH_3 >$CHCH_2COOMe$ CH_3	100 ([b])
	$Co_2(CO)_8$	$OHCCH_2$ >$CHCH_2COOMe$ CH_3	100
PhCH = $CHCH_3$	Rh/Al_2O_3	Ph−$CHCH_2CH_3$ | CHO	80
	$Co_2(CO)_8$	$PhCH_2CH_2CH_3$	90
PhCH = $CHCO_2Et$	Rh/Al_2O_3	$PhCHCH_2COOEt$ | CHO	75
	$Co_2(CO)_8$	$PhCH_2CH_2COOEt$	70

([a]) Taux de conversion du composé oléfinique : 100 % dans tous les cas. ([b]) Le même résultat est obtenu à partir de $RhCl_3$, 4 H_2O utilisé comme précurseur, avec ou sans triphénylphosphine.

On remarque que la nature du précurseur est responsable de l'orientation de la réaction soit vers l'hydroformylation, soit vers l'hydrogénation, lorsque les substrats oléfiniques ont leur système π conjugué avec un groupement ester ou avec un noyau aromatique, ou avec les deux à la fois.

Dans le cas des aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques, dont le carbonyle peut participer à la formation des complexes intermédiaires, nous avons montré récemment ([2]) que $Co_2(CO)_8$ se comportait comme un précurseur catalytique très sélectif, mais uniquement pour l'hydrogénation, et non pour l'hydroformylation. Il était intéressant

dans ces conditions d'examiner comparativement l'activité catalytique de quelques complexes carbonylés du rhodium. A cet effet nous avons choisi un complexe stable, RhCl (CO) $(PPh_3)_2$, et le générateur habituel de rhodiumcarbonyles, Rh/Al_2O_3.

Le chloro (carbonyl) bis (triphénylphosphine) rhodium[I] est préparé selon Chatt et Shaw ([3]) à partir du chlorure de rhodium[III] trihydrate. C'est un solide jaune cristallisé, soluble en milieu organique. Utilisé dans les conditions normales de l'oxosynthèse avec sept aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques, ce complexe nous a conduits aux résultats rassemblés dans le tableau II (les produits de la réaction sont identifiés par infrarouge et CG-SM ([4]), et dosés par CPG).

On constate tout d'abord que la seule réaction observée est l'hydrogénation sélective. L'hydroformylation ne se produit jamais, même lorsque la structure du composé carbonylé

TABLEAU II

Réactions des aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques
dans les conditions de l'oxosynthèse catalysée par RhClCO $(PPh_3)_2$
(pH_2 = pCO = 80 bar, 10^{-3} at.g.Rh/mole, durée 1 h)

Composé carbonylé	Taux de conversion ([a]) 140°C	120°C	110°C	Produit obtenu ([b])
Méthyl-2 butène-2 al............	100	100	91	Méthyl-2 butanal
Hexène-2 al.....................	100	100	83	*n*-hexanal
Méthyl-2 pentène-2 al...........	100	92	80	Méthyl-2 pentanal
Méthyl-3 hexène-3 one-2.........	100	39	≃ 0	Méthyl-3 hexanone-2
Oxyde de mésityle...............	87	31	≃ 0	Méthyl-4 pentanone-2
Méthyl-3 cyclohexène-2 one-1.....	52	26	≃ 0	Méthyl-3 cyclohexanone
Méthylvinylcétone...............	100	100	—	Polymères (+ méthyléthylcétone)

([a]) moles converties pour 100 moles mises en jeu. ([b]) Sélectivité (moles de composé saturé pour 100 moles de composé éthylénique converties) : 100 dans tous les cas, sauf dans celui de la méthylvinylcétone.

est favorable (cas des trois aldéhydes et de la méthyl-3 hexène-3 one-2). Seule la méthylvinylcétone se comporte différemment, mais sa structure est favorable à l'oligomérisation.

Le complexe est nettement moins actif vis-à-vis des cétones que vis-à-vis des aldéhydes. En abaissant la température il est même possible de n'hydrogéner que les aldéhydes (essais à 110°C). Ce fait est confirmé par des expériences de compétition à 110°C : dans un mélange équimoléculaire d'hexène-2 al et d'oxyde de mésityle seul l'aldéhyde est saturé, la cétone est récupérée inchangée.

A 140°C les résultats de l'hydrogénation par RhCl (CO) $(PPh_3)_2$ sont tout à fait comparables à ceux que nous avons précédemment obtenus avec $CO_2(CO)_8$ ([2]). Cela pourrait laisser entendre que le mécanisme est le même, c'est-à-dire qu'il passe par un intermédiaire réactionnel dans lequel le carbonyle covalent est impliqué.

L'absence d'oxyde de carbone modifie l'orientation de la réaction. En effet si on traite l'oxyde de mésityle et la méthyl-3 hexène-3 one-2 dans les conditions du tableau II à 120°C mais sous hydrogène seul (pH_2 = 160 bar), on constate que les deux cétones sont réduites. Le taux de conversion et la sélectivité sont alors proches de 100, mais le complexe est

détruit sous pression d'hydrogène. Tout se passe comme si la catalyse devenait hétérogène, ce qui est en faveur de l'intervention d'une espèce active, probablement l'hydrido-complexe $HRh(CO)(PPh_3)_2$, lorsqu'on opère sous pression des gaz de synthèse.

Le rhodium supporté que nous avons ensuite utilisé est commercial. C'est une poudre noire très dense renfermant 5 % de rhodium en poids, déposé sur alumine activée. Il est en général très actif en oxosynthèse, récupérable et réutilisable de nombreuses fois. Les résultats que nous avons obtenus en utilisant ce précurseur dans les conditions de l'oxosynthèse sont réunis dans le tableau III.

TABLEAU III

Réactions des aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques dans les conditions de l'oxosynthèse catalysée par Rh/Al_2O_3
($pH_2 = pCO = 60$ bar, température 140°C)

	Taux de conversion [a]		
Composé carbonylé	Rh (at.g/mole) : 10^{-3} Temps : 1 h 30 mn	Rh (at.g/mole) : 3.10^{-3} Temps : 3 h 30 mn	Produit obtenu [b]
Oxyde de mésityle	100	—	Méthyl-4 pentanone-2
Méthyl-3 hexène-3 one-2	96	—	Méthyl-3 hexanone-2
Méthyl-2 pentène-2 al	66	96	Méthyl-2 pentanal
Méthyl-2 butène-2 al	44	66	Méthyl-2 butanal
Hexène-2 al	22	69	*n*-hexanal
Méthylvinylcétone	16	63	Méthyléthylcétone

([a]) moles converties pour 100 moles mises en jeu. ([b]) sélectivité 100 dans tous les cas.

Contre toute attente le rhodium supporté se révèle un précurseur peu actif, par contre il est très sélectif, puisque les composés carbonylés saturés sont les seuls produits de la réaction. Cette fois la méthylvinylcétone n'est pas polymérisée.

Trois composés carbonylés s'hydrogènent difficilement. En forçant les conditions on arrive à une limite, le taux de conversion se situant vers 65 %. Tout se passe comme si on assistait à un empoisonnement du catalyseur, ce qui n'aurait rien d'étonnant, les composés en question étant très polarisables et présentant une affinité élevée pour la surface du solide catalytique. En somme ni la catalyse homogène ni la catalyse hétérogène ne peuvent se dérouler dans de bonnes conditions avec ces substrats.

En conclusion, quoique très sélectif dans les conditions de l'oxosynthèse, le rhodium supporté ne nous paraît pas pouvoir être retenu comme catalyseur d'hydrogénation des aldéhydes et cétones αβ-éthyléniques. Par contre un complexe stable du rhodium, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, est particulièrement intéressant : il est aussi sélectif mais plus réactif que $Co_2(CO)_8$ qu'il peut avantageusement remplacer. Il présente de plus l'avantage de catalyser préférentiellement l'hydrogénation des aldéhydes αβ-éthyléniques, dans des conditions relativement douces, ce qui n'est pas sans intérêt pratique.

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) R. LAÏ et E. UCCIANI, *Adv. Chem.*, Ser. n° 132, *Homogeneous Catalysis*, II, FOSTER et ROTH éd., Amer. Chem. Soc., Washington, 1974, p. 1-18.

(2) E. UCCIANI, R. LAÏ et L. TANGUY, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 877.

(3) J. CHATT et B L. SHAW, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1437.

(4) Spectres de masse enregistrés sur appareil CG-SM, « Varian Mat 111 », par Mme Charlot.

Université Aix-Marseille III,
Laboratoire de Chimie organique appliquée,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de la (didésoxy*-2.5-β-D-érythro-*hexofurannosyl)*-1 *cytosine (homodésoxycytidine)*. Note (*) de MM. **Serge David** et **Gérard de Sennyey**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La méthanolyse acide du cétal furannosique **1** donne un mélange de benzoates **2** + **3** qui, traité par CCl_4 et PPh_3, donne un mélange séparable de furannosides **5** et **7** chlorés sur C-2 et C-3. Le furannoside **5** est réduit par Bu_3SnH en un didésoxy-2.5-hexofurannoside **6**, converti en nucléosides protégés **9** et **12**. Par méthanolyse alcaline, on obtient alors le nucléoside libre **10** « homodésoxycytidine » et son anomère α, **13**.

Nous avons fait la synthèse, rapportée précédemment (1) du phosphate en 5′ de la (désoxy-5-β-D-*ribo*-hexofurannosyl)-1 cytosine (« *acide homocytidylique* ») pour voir s'il pouvait, après phosphorylation *in situ*, se comporter comme substrat d'une ribonucléotide réductase tumorale (2). Pour mettre en évidence la synthèse enzymatique du nucléotide **11** *in vitro*, le meilleur moyen semble être de partir d'un précurseur radioactif et d'essayer d'entraîner en fin de réaction la radioactivité sous forme chimique **11**. Nous avons donc préparé le nucléoside **10** homologue de la désoxycytidine.

L'hydrolyse de la fonction cétal du dibenzoate **1** par le méthanol en présence de résine acide « Dowex 50 WX8 » donne, par suite de migration d'ester, le *mélange* non séparable de *furannosides de méthyle* (5), **2**+**3** (100 %), É (mm) 230°/$_{0,02}$. La benzoylation de ce mélange donne un produit **4**, pur en c. c. m. (gel de silice; éther-éther de pétrole, 1 : 1). Le spectre de RMN (60 MHz, CCl_4, Me_4Si) où le signal de H-1 est non dédoublé, indique que le glucoside **4** est β.

On fait bouillir à reflux 12 h une solution à 2,5 % du mélange (**2**+**3**) dans CCl_4 en présence de PPh_3 (2,5 équiv.) [*cf.* (3)]. La fraction du mélange réactionnel soluble à la fois dans CCl_4 et l'éther contient les deux chlorures qui peuvent être séparés sur une colonne de gel de silice (éther-éther de pétrole, 1 : 2) : le *di-O-benzoyl*-3, 6-*chloro*-2-*didésoxy*-2.5-α-D-arabino (ou β-D-ribo)-*hexopyrannoside de méthyle* **5**, É (mm) 188°/$_{0,02}$, RMN (60 MHz, CCl_4, Me_4Si) : δ 5,10 (s, 1 H, H-1), 5,30 (q, 1 H, $J_{2,3}$ 1,5 Hz, $J_{3,4}$, 4,5 Hz, H-3) et le *di-O-benzoyl*-3.6-*chloro*-3-*didésoxy*-3.5-β-D-lyxo (ou β-D-ribo)-*hexopyrannoside de méthyle* **7**, É (mm) 200°/$_{0,02}$, RMN (60 MHz, CCl_4, Me_4Si) : δ 4,97 (s, 1 H, H-1) et 5,41 (s, 1 H, H-2). Le spectre de RMN indique la configuration *trans* des protons H-1 et H-2 du chlorure **5**. Il n'est pas nécessaire de connaître les configurations exactes de ces chlorures pour la suite.

Il est plus économique de réduire le mélange non résolu en solution à 1,5 % dans le toluène par Bu_3SnH (2 équiv.), en présence d'azobisisobutyronitrile (0,3 équiv.), 30 mn au reflux. Sur une colonne de gel de silice, (éther isopropylique-éther de pétrole, 1 : 1), on sépare, comme deuxième fraction, le *di-O-benzoyl*-2.6-*didésoxy*-3.5-β-D-érythro-*hexofurannoside de méthyle* **8** (15 % par rapport à **1**), F 58-60° (cyclohexane), RMN (240 MHz, CCl_4, TMS) : δ 2,09 (m, 2 H, 2 H-5), 2,29 (m, 2 H, 2 H-3), 4,93 (s, 1 H, H-1), 5,31 (d, $J_{2,3}$ 4 Hz, 1 H, H-2). On recueille ensuite, après une fraction mixte, le *di-O-benzoyl*-2.6-*didésoxy*-2.5-β-D-érythro-*hexofurannoside de méthyle* **6** (23 % par rapport à **1**), sirop É (mm) 193°/$_{0,02}$, RMN (240 MHz, CCl_4, Me_4Si) : δ 2,24 (m, 2H, 2H-5), 2,48 (m, 2H, 2H-2), 5,02 (d, $J_{1,2}$ 5,7 Hz, 1H, H-1) 5,12 (m, 1H, H-3).

Utilisant une méthode générale ([4]), nous avons ajouté à une solution du furanoside 7 (1 mmole) dans CH_2Cl-CH_2Cl (15 ml) et CH_3CN (2 ml), un équivalent de bistriméthylsilyl-N-acétylcytosine en solution à 14 % dans CH_2Cl-CH_2Cl, puis un équivalent de $SnCl_4$ en solution à 30 % (v/v) dans CH_2Cl-CH_2Cl. Après 12 h à 20°, on neutralise ($NaHCO_3$ aqueux) et chromatographie l'extrait organique sur une colonne de gel de silice

1

2 R = H R' = Bz
3 R = Bz R' = H
4 R = R' = Bz

5 R = Cl
6 R = H

7 R = Cl
8 R = H

9 R = Ac R' = R'' = Bz
10 R = R' = R'' = H
11 R = R'' = H
R' = PO(OH)O.PO_3H_2

12 R = Bz R' = Ac
13 R = R' = H

(acétate d'éthyle-isopropanol, 9 : 1). On recueille en deuxième fraction la N_4-*acétyl-(di-O-benzoyl-*3.6-*didésoxy*-2.5-β-D-érythro-*hexofurannosyl*)-1 *cytosine* **9** (28 %), F 140-141° (éthanol), $[\alpha]_D^{20}+49{,}4°$ (*c* 1, éthanol), puis une fraction mixte (**9**+**12**; 14 %) et enfin la N_4-*acétyl-(di-O-benzoyl*-3.6-*didésoxy*-2.5-α-D-érythro-*hexofurannosyl*)-1*cytosine* **12** (20%), F 196° (éthanol), $[\alpha]_D^{20}-62{,}4°$ (*c* 1, éthanol).

La méthanolyse de **12** par $NaOCH_3/CH_3OH$ (0,05 M; 1,5 équiv.), 12 h à 20°, suivie d'une chromatographie « sur Dowex 50 » (H^+) (élution successive par CH_3OH, H_2O, enfin NH_3 aqueux M) donne dans la dernière fraction la (2.5-didésoxy-β-D-érythro-*hexofurannosyl*)-1 *cytosine* **10** (98 %), F 158-159° (éthanol), $[\alpha]_D^{20}+56°$ (*c* 1,5, H_2O), $\lambda_{max}^{H_2O}$ 228 (épaulement, ε 7 600), 272 (8 800), $\lambda_{max}^{H_2SO_4}$ 0,1 N 214 (ε 11 200), 280 (12 700) nm, RMN (90 MHz, D_2O, TMPS) : δ 1,95 (q, 2H, $J_{4',5'} \neq J_{5',6'} = 3{,}5$ Hz, 2 H-5'), 2,3 (m, 2 H, 2 H-2'), 3,8 (t, $J_{5',6'}$ 3,5 Hz, 2 H, 2 H-6'), 4,0-4,5 (m, 2 H, H-3', H-4'), 6,07 (d, $J_{5,6}$ 8 Hz, 1 H, H-5), 6,25 (t, largeur 13,5 Hz, 1 H, H-1'), 7,7 (d, 1 H, H-6).

De la même façon, on obtient la (2.5-didésoxy-α-D-*érythro*-hexofurannosyl)-1 cytosine **13**, poudre amorphe par lyophilisation (82 %), $[\alpha]_D^{20}$-20° (*c* 1, H_2O), spectre ultraviolet

presque identique à celui de **10**, RMN (90 MHz, D_2O, TMPS) : δ 6,1 (q du deuxième ordre, largeur 10,5 Hz, 1 H, H-1').

(*) Séance du 3 mai 1976.

(1) S. DAVID et G. DE SENNYEY, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 651.

(2) C. AUGÉ, S. DAVID et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 2187.

(3) J. B. LEE et T. J. NOLAN, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 1331.

(4) U. NIEDBALLA et H. VORBRÜGGEN, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3654.

(5) On fait les chromatographies sur colonne de gel de silice et les mesures de RMN, sauf indication contraire, en solution dans CCl_4 avec $(CH_3)_4Si$ comme référence (TMPS : triméthylsilyl-3 propane-1 sulfonate de sodium). Tous les composés nouveaux, en italique, ont des compositions différentes de moins de 0,2 % des valeurs théoriques.

Laboratoire
de Chimie organique multifonctionnelle,
Université de Paris-Sud,
91405 Orsay.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude d'une réaction chimique périodique. Transitions et excitabilité.* Note (*) de M. **Patrick De Kepper**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On donne une classification des transitions, obtenues par variation des contraintes, du diagramme d'état de la réaction oscillante de Briggs et Rauscher en réacteur à flux. Certains états stationnaires non oscillants présentent des propriétés d'excitabilité. Ceux-ci sont en relation avec un certain type de transition.

Nous avons établi un diagramme d'état (1) de la réaction (2) en solution aqueuse des espèces chimiques suivantes : H_2O_2, KIO_3, $CH_2(COOH)_2$, $MnSO_4$ et $HClO_4$. Le diagramme d'état représente dans l'hyperespace des contraintes, les états oscillants entre-

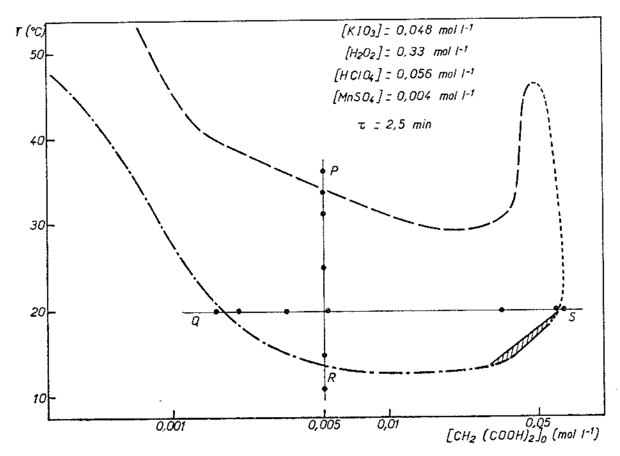


Fig. 1. — Coupe du diagramme d'état. Exemple de répartition des différents types de transitions : - - - - - - - transition de seconde espèce; — · — transition de première espèce avec état stationnaire excitable par addition de I_2; — — transition de première espèce avec état stationnaire excitable par soustraction de I_2; ——— transition de première espèce non renversable, les zones d'hystérèse sont hachurées.

tenus séparés des états stationnaires non oscillants par des surfaces. A l'intérieur de ces surfaces le système dissipatif oscille suivant un cycle limite (3).

Nous précisons ici la nature des transitions entre états et les propriétés des états non oscillants au voisinage de ces transitions.

Le dispositif expérimental utilisé a été décrit antérieurement (1). Les réponses observées sont la concentration de l'iode $|I_2|$, mesurée spectroscopiquement à 460 nm [compte tenu de sa concentration, la contribution de I_3^- est négligeable à cette longueur d'onde (4)],

et le potentiel red-ox E, mesuré à l'aide d'une électrode de platine, une électrode au sulfate mercureux servant de référence.

Afin d'illustrer les différents types de transitions observés, nous reportons ici (*fig.* 1) une coupe du diagramme d'état dans le plan ($|CH_2(COOH)_2|_0$, T_O). L'étude détaillée de l'évolution du cycle limite est faite suivant les deux directions QS et PR de ce plan. Les points P, Q, R, S extérieurs au domaine représentent des états stationnaires non oscillants. L'évolution des états en fonction des contraintes est suivie par la déformation

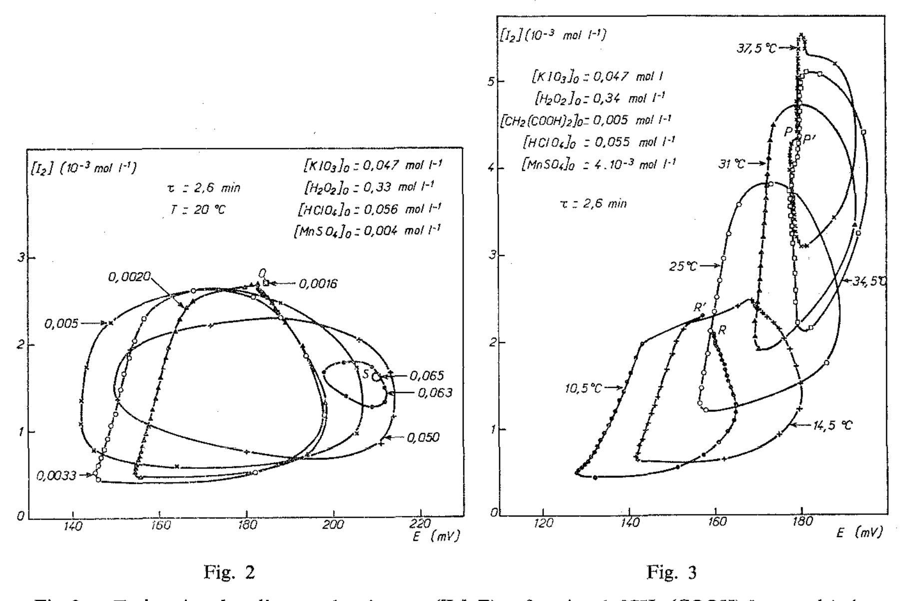


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Trajectoires dans l'espace des réponses ($[I_2]$, E) en fonction de $[CH_2(COOH)_2]_0$ en mol.1^{-1}.

Fig. 3. — Trajectoires dans l'espace des réponses ($[I_2]$, E) en fonction de la température.

de la projection de la trajectoire dans le sous-espace des réponses ($|I_2|$, E). Nous avons, de plus, porté sur ces trajectoires des points temporellement équidistants de 6 s, afin de donner une idée de la vitesse de parcours du cycle dans le plan ($|I_2|$, E). Le sens de parcours du cycle est le sens trigonométrique (voir *fig.* 2 et 3).

1. Transitions a la surface du diagramme d'état. — Les transitions observées par variation des contraintes à la surface du diagramme d'état peuvent être classées en deux grandes catégories suivant le comportement des réponses à la transition.

(a) *Transitions de deuxième espèce.* — Elles sont caractérisées par une décroissance progressive de l'importance du cycle en fonction des contraintes. La figure 2 présente une telle transition en fonction de l'augmentation de la concentration en acide malonique. L'importance des trajectoires décroît progressivement de

$$|CH_2(COOH)_2|_0 = 0{,}050\,\text{mol.1}^{-1} \quad \text{à} \quad |CH_2(COOH)_2|_0 = 0{,}063\,\text{mol.1}^{-1}$$

pour enfin faire place à un état stationnaire non oscillant quand

$$|CH_2(COOH)_2|_0 = 0{,}065\,\text{mol.1}^{-1}$$

ce dernier est représenté par le point S dans le plan ($|I_2|$, E). Une perturbation de cet état S est régressive et une oscillation amortie ramène le système vers cet état S stable ([3]). Ce type de transition est renversable pour une valeur déterminée des contraintes, c'est-à-dire que la transition état oscillant entretenu $\longrightarrow$ état stationnaire non oscillant se produit pour la même valeur de la contrainte que la transition inverse.

(b) *Transitions de première espèce.* — Les transitions de première espèce sont caractérisées par la variation brutale de la valeur moyenne des réponses, telles que, par exemple, la concentration en iode ou le potentiel red-ox. Elles peuvent être non renversables et sont alors subordonnées à l'existence d'états stationnaires multiples; ce cas est traité dans une Note précédente ([5]).

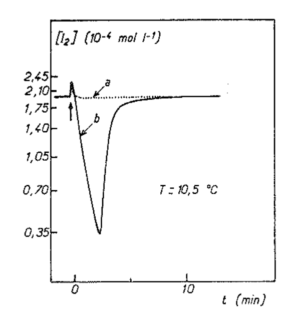


Fig. 4. — Excitabilité
(*a*) Perturbation I_2 : $0{,}08.10^{-4}$ mol.l^{-1}. (*b*) Perturbation I_2 : $0{,}10.10^{-4}$ mol.l^{-1}.
Mêmes contraintes chimiques et même temps de renouvellement que la figure 2.

Les transitions renversables sont toutefois les plus courantes. C'est le type de transition observé au voisinage des états non oscillants P, Q et R de la figure 1. Ainsi, par exemple sur la figure 2, on peut voir la trajectoire du cycle d'amplitude finie pour

$$|CH_2(COOH)_2|_0 = 0{,}0020 \text{ mol. } l^{-1}$$

céder brutalement la place à un état stationnaire non oscillant lorsqu'on fait décroître la concentration en acide malonique jusqu'à $|CH_2(COOH)_2|_0 = 0{,}0016$ mol. l^{-1}; ce dernier est représenté par le point Q dans le plan ($|I_2|$, E) (*fig.* 2).

En fonction de la température (*fig.* 3), les transitions au voisinage de P et R présentent les mêmes caractères discontinus. Le passage de l'état oscillant aux états non oscillants se produit brutalement sans décroissance de l'importance de la trajectoire dans le plan ($|I_2|$, E). Ces deux dernières transitions diffèrent cependant entre elles par la nature de l'état non oscillant voisin. Les états non oscillants au voisinage de transitions de première espèce renversables d'intéressantes caractéristiques que nous allons développer.

2. Excitabilité. — Prenons le cas de l'état non oscillant R ($T_0 = 10{,}5$°C, *fig.* 3). A une perturbation (par I_2 par exemple) inférieure à une valeur seuil, le système réagit en revenant rapidement à l'état stationnaire (courbe *a* sur la figure 4). Une perturbation dépassant la valeur seuil provoque par contre une diminution de la concentration en iode sans commune mesure avec la valeur de la perturbation, puis le système retrouve son état stationnaire initial (courbe *b* sur la figure 4). La trajectoire R′ R pour T = 10,5°C (*fig.* 3)

résulte de la perturbation RR′ par addition d'iode dans le réacteur (l'addition ou l'extraction d'une quantité suffisante de I^- a un effet similaire). Les trajectoires consécutives à une perturbation diffèrent nettement suivant l'intensité de cette dernière par rapport au seuil. En revanche, au-delà du seuil, les trajectoires sont pratiquement indépendantes de l'amplitude de la perturbation et sont en tout point semblables aux trajectoires des états du domaine oscillant voisin. Ce phénomène d'amplification quantifiée d'une perturbation chimique est dit « excitabilité » du milieu.

A haute température, la trajectoire P′ P résulte de la perturbation PP′ de l'état stationnaire P, par addition d'une faible quantité de Ag_2SO_4 ($1{,}2.10^{-5}$ mol.1^{-1}). L'insolubilité du sel Ag I provoque une diminution momentanée de la concentration en I^- dans le réacteur (l'addition d'iode n'a aucun effet d'excitation sur cet état, par contre, son extraction par le benzène provoque un effet similaire à l'addition de Ag_2SO_4). Nous avons donc mis en évidence deux états stationnaires excitables différents.

L'analyse des trajectoires, en particulier celles de la figure 3, montrent des ralentissements considérables (forte densité de points) de la vitesse de parcours sur certaines portions du cycle. Ces ralentissements ne sont pas des effets simplement liés à la projection d'un cycle gauche dans le sous-espace des réponses ($|I_2|$, E). En effet, à basse température où il apparaît deux zones de ralentissement bien distinctes sur la trajectoire, il est possible de contraindre le système à se stabiliser sur l'une ou l'autre de ces zones de ralentissements. L'oscillation peut alors être comprise comme la transition périodique du système entre deux états pseudo-stationnaires, les ralentissements sur la trajectoire étant dus à la dérive plus ou moins lente du système sur ces états stationnaires (6).

(*) Séance du 17 mai 1976.

(1) A. Pacault, P. De Kepper, P. Hanusse et A. Rossi, *Comptes Rendus* 281, série C, 1975, p. 215.
(2) T. S. Briggs et W. C. Rauscher, *J. Chem. Ed.*, 50, n° 7, 1973, p. 496.
(3) A. Pacault, P. De Kepper et P. Hanusse, *Comptes Rendus*, 280, série B, 1975, p. 157.
(4) J. C. Roux, S. Sanchez et C. Vidal, *Comptes Rendus*, 283, série C, 1976 (à paraître); A. D. Awtrey et R. E. Connick, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1951, p. 1842.
(5) P. De Kepper, A. Pacault et A. Rossi, *Comptes Rendus*, 282, série C, 1976, p. 199.
(6) J. Boissonade, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Magnétochimie et Chimie structurale
C.N.R.S.,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

PHYSICO-CHIMIE DES RAYONNEMENTS. — *Sur la formation de produits « moléculaires » lors de la radiolyse des monomères vinyliques.* Note (*) de M. **Adolphe Chapiro**, Mme **Anna-Maria Jendrychowska-Bonamour** et M. **Gérard Lelièvre**, présentée par M. Georges Champetier.

On a trouvé que l'irradiation de monomères vinyliques conduisait à la formation de gaz à côté du polymère qui est le produit principal de la réaction. Dans le cas du styrène on a mesuré les rendements radiolytiques suivants : G (H_2) = 0,018; G (C_2H_2) = 0,0053. Ces rendements sont sensiblement plus petits que ceux observés dans le benzène dont la structure est proche du styrène. On admet que la diminution de ces rendements est due à l'interception par le monomère des radicaux libres dont certains contribuent à la formation de gaz. Avec le méthacrylate de méthyle on a obtenu G (gaz total) = 0,51; G (CH_4) = 0,050. Ces valeurs sont à comparer avec les rendements de gaz mesurés dans le poly(méthacrylate de méthyle) et qui sont G (gaz total) = 1,6; G (CH_4) = 0,44-0,54.

Lorsqu'on soumet un monomère vinylique à l'action des rayonnements ionisants on observe une polymérisation qui se déroule, en général, par un mécanisme radicalaire. Cette réaction est amorcée par les radicaux libres créés dans le milieu irradié et, si la concentration du monomère n'est pas trop petite et l'intensité du rayonnement pas trop élevée, *tous* les radicaux produits sont captés par le monomère et participent à l'amorçage ([1]). Les monomères vinyliques constituent ainsi une classe d'intercepteurs efficaces capables d'éliminer les radicaux du milieu réactionnel en les fixant sur le polymère formé. De nombreuses études ont porté sur les polymérisations radiochimiques ([1b]) mais les auteurs n'ont généralement pas cherché à mettre en évidence des produits de la réaction autres que le polymère qui auraient une origine non radicalaire. Une mention spéciale doit être faite à l'acénaphtylène dont l'irradiation donne naissance, à côté du polymère, au dimère cyclique qui a pour précurseur principal un état triplet du monomère [([2]), ([3])].

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence la formation de produits gazeux à côté du polymère au cours de la radiolyse du styrène et du méthacrylate de méthyle. Ces gaz sont constitués de produits « moléculaires » formés en même temps que le polymère au cours de sa radiolyse.

Partie expérimentale. — Des ampoules renfermant environ 5 g de monomère étaient soigneusement dégazées puis scellées sous vide. Elles étaient soumises à des doses croissantes de rayons gamma d'une source de cobalt-60 sous une intensité de 1700 rd/mn et à 20°C. Après l'irradiation chaque ampoule était branchée sur un appareil d'analyse des gaz muni d'une jauge de McLeod ([4]). L'ampoule étant maintenue dans l'azote liquide, on extrayait par pompage la totalité des gaz permanents formés. Ceux-ci passaient dans deux pièges à azote liquide puis étaient recueillis dans la jauge de McLeod. Après détermination de leur volume les gaz permanents étaient extraits de la jauge et introduits dans une boucle à gaz puis injectés dans un chromatographe « Aerograph Autoprep 706 » muni d'un détecteur à ionisation de flamme. On déterminait la quantité de gaz autres que l'hydrogène d'après la surface du pic correspondant. L'ampoule irradiée était alors réchauffée à −80°C et soumise à une deuxième extraction. On séparait ainsi les gaz condensables en dessous de cette température (C_2H_2 que l'on injectait dans le chromatographe. Pour chaque composé, on faisait trois à quatre déterminations pour des doses

d'irradiation croissantes et on s'assurait que le volume de gaz dégagé était proportionnel à la dose. De la pente des droites (volume de gaz)/dose on déduisait le rendement radiolytique G (gaz) correspondant.

RÉSULTATS. — 1. *Radiolyse du cyclohexane et du benzène.* — Afin de vérifier la validité de la méthode de mesure nous avons d'abord étudié les produits gazeux formés au cours de la radiolyse du cyclohexane et du benzène. Les courbes du volume de gaz formé en fonction de la dose étaient linéaires entre 10 000 et 30 000 rd pour le cyclohexane, entre 1 et 3 Mrd pour le benzène. Dans le cas du cyclohexane le gaz dégagé est exclusivement constitué d'hydrogène; dans le benzène nous avons dosé à la fois l'hydrogène et l'acétylène. Les résultats sont résumés dans le tableau I et comparés aux données de la littérature.

TABLEAU I

Rendements radiolytiques des gaz formés au cours de la radiolyse du cyclohexane et du benzène

	Présent travail	Littérature
Cyclohexane :		
$G(H_2)$..........	5,0	5,6 [(5), (6)]
Benzène :		
$G(H_2)$..........	0,033	0,039 (7) 0,038 (8)
$G(C_2H_2)$........	0,020	0,019 [(7), (8)]

On voit que les $G(H_2)$ ainsi déterminés sont inférieurs de 10 à 20 % à ceux de la littérature tandis que les $G(C_2H_2)$ sont en bon accord.

2. *Radiolyse du styrène.* — Nous avons constaté que le gaz dégagé dans le styrène irradié était essentiellement composé d'hydrogène et d'acétylène. (Nous n'avons pas cherché à caractériser les traces d'autres composés.) Les volumes de gaz étaient directement proportionnels à la dose entre 0,5 et 3 Mrd pour H_2 entre 2 et 4,5 Mrd pour C_2H_2. A partir de ces résultats nous avons obtenu pour le styrène

$$G(H_2) = 0{,}018, \qquad G(C_2H_2) = 0{,}0053.$$

Ces valeurs sont nettement plus petites que les G trouvés pour le benzène dont la structure est pourtant très proche de celle du styrène. On pourrait en conclure que ces différences sont principalement dues aux précurseurs radicalaires qui contribuent dans le benzène à la formation de gaz mais sont éliminés dans le styrène. D'après cette hypothèse, les G dans le benzène pourraient se décomposer ainsi

$$G_{Mol}(H_2) \sim 0{,}018, \qquad G_{Mol}(C_2H_2) \sim 0{,}005,$$

produits radicalaires dans le benzène

$$G_{rad}(H_2) \sim 0{,}015, \qquad G_{rad}(C_2H_2) \sim 0{,}015.$$

Nous avons effectivement trouvé que l'addition de petites quantités de styrène au benzène conduit à une diminution brusque de $G(H_2)$ et de $G(C_2H_2)$ puis, pour des quantités croissantes de styrène, on observe une relation pratiquement linéaire. La forme des courbes $G(H_2)$/composition et $G(C_2H_2)$/composition pourrait également résulter d'un processus de transfert d'énergie du benzène au styrène. Cependant, dans un travail antérieur (9),

il a été trouvé que le rendement radiolytique en radicaux libres qui est G (R˙) = 0,74 pour le benzène et G (R˙) = 0,69 pour le styrène varie linéairement en fonction de la composition des mélanges binaires de ces deux composés. Il est donc peu probable qu'un transfert d'énergie se manifeste pour la production de gaz alors que ce processus est absent lors de la production des radicaux libres.

3. *Radiolyse du méthacrylate de méthyle.* — Quelques expériences préliminaires effectuées avec ce monomère ont donné les résultats suivants :

$$G(\text{gaz total}) = 0{,}51,$$

la courbe des gaz dégagés est linéaire entre 3 000 et 30 000 rd;

$$G(CH_4) = 0{,}050,$$

la courbe des gaz est linéaire entre 100 000 et 260 000 rd.

L'analyse chromatographique du gaz dégagé à révélé, en outre, la présence d'au moins quatre pics différents qui n'ont pas encore été identifiés. Il convient de noter que la radiolyse du poly (méthacrylate de méthyle) conduit aux rendements suivants en gaz :

TABLEAU II

Rendements radiolytiques
des gaz formés au cours de la radiolyse du poly (méthacrylate de méthyle)

	Présent travail	[10]
G (H_2)............	–	0,21
G (CH_4)...........	0,44	0,54
G (CO)............	–	0,45
G (CO_2)...........	–	0,32
G (gaz total).......	–	1,6

On voit que ces valeurs sont nettement plus élevées que celles obtenues dans le monomère qui capte tous les radicaux libres et supprime ainsi les produits d'origine radicalaire.

(*) Séance du 10 mai 1976.

[1] On trouvera une discussion des conditions particulières dans lesquelles certains radicaux échappent à la capture par le monomère dans (*a*) A. Chapiro, M. Magat, J. Sebban et P. Wahl, *Ricerca Sc. suppl.*, A, 1955, p. 73; (*b*) A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York, 1962, p. 132-140 et 301-302.

[2] J. C. Muller, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 567.

[3] A. Chapiro et G. Lozach, *Int. J. Rad. Phys. Chem.*, 4, 1972, p. 285.

[4] Le principe de cet appareil nous a été suggéré par Mme J. Belloni.

[5] S. K. Ho et G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2189.

[6] J. Y. Yang et I. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3315.

[7] W. G. Burns et C. R. V. Reed, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 1963, p. 101.

[8] T. Gaumann et R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, 65, 1961, p. 703.

[9] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York, 1962, p. 257 et 260.

[10] L. A. Wall et D. W. Brown, *J. Research Natl. Bur.*, Standards, 57, 1956, p. 131.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
sous Rayonnement,
C.N.R.S.,
92190 *Meudon.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Influence de l'introduction d'un cation comportant un effet Jahn-Teller en site octaédrique sur la température de Curie ferroélectrique de matériaux de structure « bronzes de tungstène quadratiques »*. Note (*) de Mme **Annie Perron-Simon**, MM. **Jean Ravez** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

Quatre nouveaux composés de structure « bronzes de tungstène quadratiques » ont été isolés : $Ba_2La(Nb_{13/3}T_{2/3})O_{15}$ (T = Mg, Ni, Cu, Zn). Des transitions ferroélectriques-paraélectriques ont été mises en évidence. La température de Curie du composé du cuivre est la plus élevée, résultat dû à l'effet Jahn-Teller qu'entraîne la présence de l'ion Cu^{2+} dans les sites octaédriques du réseau.

Le réseau cristallin de type « bronzes de tungstène quadratiques » est constitué d'octaèdres (MO_6) liés par les sommets et laissant apparaître des cavités A, B et C, qui généralement ne sont que partiellement occupées, de sections pentagonale, quadratique et triangulaire. Les matériaux correspondants comportent des propriétés ferroélectriques. Pour les phases exemptes d'ions Tl^+, Pb^{2+} et Bi^{3+}, qui possèdent un doublet 6 s^2 aisément polarisable, la polarisation spontanée P_S est dirigée suivant l'axe Oz parallèle aux tunnels du réseau. Elle résulte d'un déplacement Δz de l'atome M hors du centre de gravité de l'octaèdre. Cet octaèdre est alors légèrement déformé par allongement dans la direction Oz de l'axe polaire et rétrécissement dans les deux autres directions.

S. C. Abrahams et coll. ont proposé une relation empirique liant la température de Curie T_C à Δz :

$$T_C = (2{,}00 \pm 0{,}09)\,10^4 (\Delta z)^2 \,(\text{en K}) \quad (^1).$$

Par ailleurs, E. A. Giess et coll. ont relié T_C à la quantité $\alpha = \sqrt{10}\,(c/a)$ qui n'est autre que le rapport des axes de l'octaèdre (MO_6) (2).

Il nous a semblé intéressant d'introduire dans les sites octaédriques du réseau un ion présentant un effet Jahn-Teller et de comparer son influence sur la température de Curie à celle d'ions analogues de symétrie sphérique. Nous avons choisi l'ion Cu^{2+} qui comporte généralement deux liaisons longues et quatre liaisons courtes avec l'oxygène, effet qui pouvait sembler favorable à un accroissement du paramètre de déformation Δz (3).

Nous n'avons pu obtenir de phases de type bronze dans lesquelles la totalité des octaèdres eût été occupée par le cuivre. Nous avons néanmoins réussi à isoler un composé $Ba_2La(Nb_{13/3}Cu_{2/3})O_{15}$.

Afin de nous affranchir des effets stériques et de charge lors de l'étude comparative des propriétés ferroélectriques nous avons simultanément préparé les trois composés $Ba_2La(Nb_{13/3}T_{2/3})O_{15}$ (T = Mg, Ni, Zn) dans lesquels les ions Mg^{2+}, Ni^{2+} et Zn^{2+} comportent des tailles voisines de celle de l'ion Cu^{2+} [$r_{Cu^{2+}} = 0{,}73$ Å, $r_{Mg^{2+}} = 0{,}72$ Å, $r_{Ni^{2+}} = 0{,}70$ Å et $r_{Zn^{2+}} = 0{,}745$ Å, en coordinence 6 (4)].

Les synthèses ont été réalisées par traitements successifs de 15 h à 800, 950, 1 050 et 1 200°C à partir du niobate de baryum et des oxydes de lanthane, de niobium et d'élément T (T = Cu, Mg, Ni, Zn) :

$$2\,BaNb_2O_6 + 1/2\,La_2O_3 + 1/6\,Nb_2O_5 + 2/3\,TO \rightarrow Ba_2La(Nb_{13/3}T_{2/3})O_{15}.$$

Les quatre phases cristallisent à 20°C, avec la symétrie quadratique et les paramètres suivants :

$Ba_2La(Nb_{13/3}Cu_{2/3})O_{15}$: $a = 12{,}544 \pm 0{,}005$ Å; $c = 3{,}968 \pm 0{,}003$ Å

$Ba_2La(Nb_{13/3}Mg_{2/3})O_{15}$: $a = 12{,}565 \pm 0{,}005$ Å; $c = 3{,}960 \pm 0{,}003$ Å

$Ba_2La(Nb_{13/3}Ni_{2/3})O_{15}$: $a = 12{,}552 \pm 0{,}005$ Å; $c = 3{,}956 \pm 0{,}003$ Å

$Ba_2La(Nb_{13/3}Zn_{2/3})O_{15}$: $a = 12{,}572 \pm 0{,}005$ Å; $c = 3{,}970 \pm 0{,}003$ Å.

Des tests d'optique non linéaire réalisés sur poudre selon la méthode de Kurtz et Perry ont montré qu'à 20°C les rendements harmoniques étaient nuls, la noncentrosymétrie liée à cette propriété impliquant un état paraélectrique et le groupe spatial P $4/m\,b\,m$ à 20°C ([5]). Les valeurs de $\alpha = \sqrt{10}\,(c/a)$ sont très proches de l'unité, ce qui suppose une très faible déformation des octaèdres à 20°C :

$$\alpha(Ba_2La(Nb_{13/3}Cu_{2/3})O_{15}) = 1{,}003$$

$$\alpha(Ba_2La(Nb_{13/3}Mg_{2/3})O_{15}) = 0{,}997$$

$$\alpha(Ba_2La(Nb_{13/3}Ni_{2/3})O_{15}) = 0{,}997$$

$$\alpha(Ba_2La(Nb_{13/3}Zn_{2/3})O_{15}) = 0{,}999.$$

On constate cependant que la présence d'ions Cu^{2+} provoque un léger allongement de l'octaèdre selon Oz et un raccourcissement dans les deux autres directions ($\alpha > 1$), qui ne peuvent être liés à une distorsion ferroélectrique puisque l'atome M est situé au centre de gravité de l'octaèdre.

Des mesures diélectriques sur céramiques ont été réalisées entre 77 et 300 K à la fréquence de 1 kHz. Elles ont permis de mettre en évidence pour chaque échantillon un maximum de permittivité en fonction de la température. L'apparition de cycles d'hystérésis polarisation — champ électrique en dessous des températures de ces maximums montre qu'ils correspondent à des transitions ferroélectriques-paraélectriques. Les valeurs des températures de Curie sont les suivantes :

$$T_C(Ba_2La(Nb_{13/3}Cu_{2/3})O_{15}) = 190 \pm 5\,K$$

$$T_C(Ba_2La(Nb_{13/3}Mg_{2/3})O_{15}) = 140 \pm 5\,K$$

$$T_C(Ba_2La(Nb_{13/3}Ni_{2/3})O_{15}) = 120 \pm 5\,K$$

$$T_C(Ba_2La(Nb_{13/3}Zn_{2/3})O_{15}) = 140 \pm 5\,K.$$

La valeur la plus élevée pour T_C correspond à la présence de cuivre. Vu la quantité relativement faible d'ions T^{2+} (T^{2+} = Cu, Mg, Ni, Zn) mise en jeu, l'écart d'au moins 50° est significatif. Il résulte certainement de l'effet Jahn-Teller dû à l'ion Cu^{2+} qui participe à la distorsion ferroélectrique des octaèdres.

Ce résultat est conforme par ailleurs aux travaux de Y. N. Venevtsev qui avait montré que la présence d'ions Cu^{2+} dans les octaèdres d'un réseau perovskite entraînait simultanément un accroissement de la valeur de Δz et de la température de Curie ferroélectrique ([6]).

L'introduction d'ions induisant un effet Jahn-Teller en site octaédrique comporte un intérêt évident dans la mesure où à l'élévation de la température de Curie ferroélectrique correspond une augmentation de la polarisation spontanée et du rendement harmonique en optique non linéaire [(1), (7), (8)].

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) S. C. Abrahams, S. K. Kurtz et P. B. Jamieson, *Phys. Rev.*, 172, 1968, p. 551.
(2) E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane et A. Segmuller, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 276.
(3) L. E. Orgel, *Chimie des métaux de transition*, Dunod, 1964, p. 61.
(4) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.
(5) S. K. Kurtz et T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 3798.
(6) Y. N. Venevtsev, *Bull. Acad. Sc.*, U.S.S.R., Phys. Ser., 33, (7), 1969, p. 1043.
(7) J. Ravez, A. Perron, P. Hagenmuller et L. Rivoallan, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 201.
(8) M. Loïc Rivoallan du C.N.E.T. de Lannion a réalisé les tests d'optique non linéaire sur poudre.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude électrochimique du comportement des solutions d'iode dans l'oxydipropionitrile. Détermination de la constante de stabilité du complexe triiodure.* Note (*) de M. **Jean-Yves Gal** et **Michel Persin**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude voltampérométrique d'une solution d'iode dans l'oxydipropionitrile montre qu'il y a formation immédiate d'iodure qui réagit sur l'iode pour donner le complexe I_3^-. Le comportement des différents systèmes électrochimiques nous a permis de calculer la constante de stabilité du complexe triiodure.

Le comportement des systèmes de l'iode a été étudié dans de nombreux solvants organiques tels l'acétonitrile ([1]), l'anhydride acétique ([2]), le diméthylformamide ([3]), le diméthylsulfoxyde ([4]), le carbonate de propylène ([5]), le HMPT ([6]). Dans ces milieux l'iode forme le plus souvent le complexe triiodure avec l'ion iodure. Les constantes de stabilité déterminées par les différents auteurs montrent que le complexe I_3^- est plus stable en milieu organique qu'en milieu aqueux. Nous avons déjà montré l'intérêt de l'oxydipropionitrile en électrochimie [([7]), ([8]), ([9])]; le présent travail a trait au comportement des systèmes de l'iode dans ce solvant. Nous avons successivement étudié les couples I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 à l'électrode tournante de platine poli. L'allure des courbes voltampérométriques et la détermination des potentiels normaux, nous a permis de montrer l'existence du complexe I_3^- et d'en déterminer la constante de stabilité.

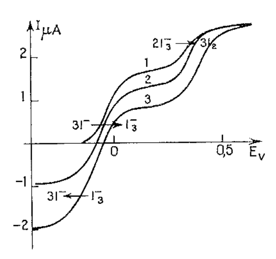


Fig. 1. — Courbe voltampérométrique du système I^-/I_3^- sur platine poli en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M : (1), $I^- = 3{,}2.10^{-3}$ M; (2), (3), après addition d'iode.

1. Étude du système I^-/I_3^-. — Les solutions d'iodure de tétrabutylammonium sont stables en milieu perchlorate de tétrabutylammonium dans l'oxydipropionitrile. La courbe intensité potentiel d'oxydation d'une solution d'iodure présente deux vagues (*fig.* 1); la première est deux fois plus haute que la seconde. Ces observations conduisent à admettre les mécanismes d'oxydation suivants :

$$3\,I^- \rightarrow I_3^- + 2\,e,$$

$$2\,I_3^- \rightarrow 3\,I_2 + 2\,e.$$

Les hauteurs des vagues sont proportionnelles à la concentration en iodure, elles sont donc bien contrôlées par la diffusion. Si à une solution d'iodure on ajoute de l'iode en défaut, il apparaît une vague de réduction de l'espèce I_3^-, tandis que la vague d'oxydation de l'iodure décroît. Simultanément, la hauteur des deux vagues d'oxydation est conservée. Ces résultats sont bien conformes à l'existence de l'équilibre

$$I_2+I^- \rightarrow I_3^-, \qquad K=\frac{|I_2||I^-|}{|I_3^-|}.$$

Si l'iode est ajoutée en excès, on n'observe plus qu'une vague en oxydation, celle de I_3^-, tandis qu'apparaît la vague de réduction de l'iode.

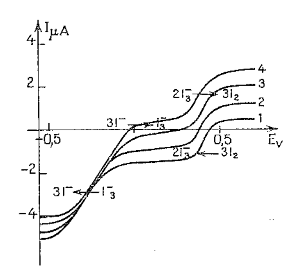


Fig. 2. — Courbe voltampérométrique du système I_3^-/I_2 sur platine poli en milieu Bu_4NClO_4 0,1 M :
(1) 10 ml solution d'iode $C_0 = 4.10^{-3}$ M;
(2) après addition 0,1 ml $I^- = 8.10^{-2}$ M;
(3) après addition 0,2 ml $I^- = 8.10^{-2}$ M;
(4) après addition 0,3 ml $I^- = 8.10^{-2}$ M.

2. Étude du système I_3^-/I_2. — Les courbes intensité potentiel d'une solution d'iode dans l'oxydipropionitrile montrent deux vagues de réduction successives dont le rapport des hauteurs est voisin de deux. En oxydation, il apparaît une vague qui correspond à l'oxydation de I_3^- (*fig.* 2). Ainsi, il semblerait que les solutions d'iode ne soient pas stables dans l'oxydipropionitrile. Ce résultat a déjà été observé dans le HMPT où J. Y. Gal [10] indique qu'il est impossible de conserver des solutions d'iode de titre connu. J. Courtot-Coupez a également montré que l'iode se décomposait dans le DMSO [4], la première étape étant la dismutation de l'iode en I^+ et I^- suivie d'une réaction de I^+ sur le DMSO pour donner de l'iododiméthylsulfoxyde. Pour notre part, l'analyse d'une solution d'iode dans l'oxydipropionitrile montre la présence d'ions H^+ pouvant provenir d'une action de I^+ sur le solvant ou l'eau résiduelle, par ailleurs, nous avons pu remarquer qu'il est impossible de titrer par le thiosulfate une solution d'iode dans l'oxydipropionitrile après dilution aqueuse, l'iode étant instantanément transformé en iodure.

Nous avons pu suivre en fonction du temps l'évolution du courant de réduction de I_2. La courbe $i=f(t)$ montre que cette décroissance est assez lente, la moitié de l'iode disparaissant au bout de 4 h environ. D'autre part, si on ajoute à la solution d'iode une solution titrée d'iodure, on peut observer que les courbes $i=f(V_{I^-})$ pour la réduction de I_2 et l'oxydation de I_3^- sont linéaires prouvant ainsi que sur un temps suffisamment court, 'iode réagit d'abord sur l'iodure pour donner I_3^-.

3. Détermination de la stabilité du complexe triiodure. — Pour une solution contenant à la fois les espèces I^-, I_3^- et I_2, on peut exprimer le potentiel pris par l'électrode de platine à l'aide des systèmes I^-/I_3^- et I_3^-/I_2. Dans ces conditions, on en déduit

$$pK = \frac{E_0^2 - E_0^1}{2{,}3\,RT/2\,F \times 3}$$

où E_0^1 est le potentiel normal du système I^-/I_3^- et E_0^2 celui du système I_3^-/I_2.

Pour déterminer le potentiel normal du système $I/_3^-I_2$, nous avons mesuré le potentiel d'équilibre pour des solutions de concentration variable de triiodure et iodure, celles-ci ayant été déterminées par ampérométrie après étalonnage en supposant les coefficients de diffusions des espèces I^-, I_3^- et I_2 voisins ce qui est justifié par le rapport des hauteurs des différentes vagues. La courbe $E = \log |I_2|^3/|I_3^-|^2$ est une droite de pente 32 mV.

$$E_0^2 = +432\,\text{mV par rapport a notre reference Ag/Ag}^+ \quad (^8).$$

Le potentiel normal du système I^-/I_3^- a été déterminé de la même manière en mesurant les concentrations de triiodure et d'iodure dans chaque mélange $E_0^1 = -228$ mV par rapport à notre référence Ag/Ag^+. La courbe $E = f\log(I_3^-)/(I^-)^3$ est une droite de pente 31 mV.

Ces deux résultats conduisent à attribuer une valeur de pK égale à 7 pour le complexe triiodure dans l'oxydipropionitrile.

Application. — Nous avons essayé de titrer par addition rapide d'iodure des solutions d'iode dans l'oxydipropionitrile, après chaque addition de réactif les potentiels s'établissent rapidement. Le traitement mathématique de la courbe potentiométrique permet alors de retrouver les potentiels normaux des couples I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 et d'en déduire le pK. Cette détermination confirme le pK voisin de 7 trouvé précédemment.

En conclusion, il apparaît que les solutions d'iode dans l'oxydipropionitrile ne se conservent pas, nous en avons tenu compte pour déterminer le pK du complexe triiodure, celui-ci apparaît comme très stable dans ce milieu.

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) J. Desbarres, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 502.
(2) V. Plichon, J. Badoz-Lambling et G. Charlot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 287.
(3) C. Siniki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 194.
(4) J. Courtot-Coupez, C. Madec et M. Le Demezet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1856.
(5) J. Courtot-Coupez et M. L'her, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1286.
(6) R. Alexander et J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3703.
(7) J. Y. Gal et M. Persin, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1259.
(8) J. Y. Gal et M. Persin, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1305.
(9) J. Y. Gal et M. Persin, *J. Electroanal Chem.* (à paraître).
(10) J. Y. Gal, O. Martinat-Perrier et Th. Yvernault, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1343.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse par transfert de phase. C-alkylation de nitriles.* Note (*) de MM. **Hossein Komeili-Zadeh**, **Henri J.-M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue de l'étude par catalyse triphasique de la réaction de C-alkylation du phénylacétonitrile par le bromure de butyle, nous avons déterminé l'influence de divers paramètres (sels catalyseurs, température, concentration, temps...) de cette même réaction dans un système biphasique classique.

Les réactions d'alkylation en catalyse par transfert de phase ont fait l'objet d'un certain nombre d'études descriptives [(1), (2)]. Cependant, excepté quelques approches systématiques [(3) à (6)], les résultats des réactions étudiées sont presque toujours envisagés sur le plan synthétique. Nous voulons exposer ici une étude de la réaction d'alkylation par le bromure de butyle du phénylacétonitrile. Nous avons choisi, en effet, ce modèle bien connu (7) dans le but de l'utiliser comme témoin dans les réactions de catalyse triphasique (8). Il était donc nécessaire, dans une première approche, de connaître le plus exactement possible le comportement de ce couple réactif — substrat en catalyse biphasique classique.

Résultats obtenus. — Nous avons utilisé comme catalyseurs (pourcentage indiqués par mole de substrat) divers sels quaternaires. De plus l'influence de la température de la concentration du catalyseur et du temps de réaction ont été déterminés. Enfin, la sélectivité de la réaction a été mesurée dans chaque cas par le pourcentage de produit dialkylé formé, par rapport au composé mono-alkylé qui constitue le produit majeur de la réaction.

Les différents résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Tableau I

Bromure de triméthyl hexadécyl ammonium

Concentration (%)	Température (°)	Durée de réaction (h)	Concentration en soude (%)	Rendement total (%)	Dialkylation (%)
1	70	5	50	60	1
6	25	20	50	45 à 50	1-2
10	35	10	10	32	1

Tableau II

Chlorure de triéthylbenzyl ammonium (TEBA)

Concentration (%)	Température (°)	Durée de réaction (h)	Concentration en soude (%)	Rendement total (%)	Dialkylation (%)
1	70	6	50	84	Non déterminé
6	35	20	50	90	5

On constate ainsi que les résultats observés par Herriot ([3]) sont corroborés. Par exemple dans le tableau III on constate que le rendement total de la réaction croît en fonction de la concentration en sel catalyseur. De même la température et le temps de réaction ont une influence classique. Un fait intéressant est à noter : la concentration en soude a une influence sur le rendement de la réaction (tableau I), sans doute parce que la concentration en hydroxyde d'ammonium ou de phosphonium sera alors trop faible dans le milieu réactionnel.

TABLEAU III

Bromure de tétrabutylammonium

Concentration (%)	Température (°)	Durée de réaction (h)	Concentration en soude (%)	Rendement total (%)	Dialkylation (%)
0,1	70	10	50	35	1
1	70	5	50	60	8-9
1	25	20	50	84	12
6	25	20	50	93	14

TABLEAU IV

Bromure de tributyl hexadécyl phosphonium

Concentration (%)	Température (°)	Durée de réaction (h)	Concentration en soude (%)	Rendement total (%)	Dialkylation (%)
0,1	70	10	50	89	10
1	70	5	50	70	13
1	25	20	50	82	7
6	25	20	50	80	7

Au niveau de la sélectivité de la réaction, celle-ci demeure bonne quelles que soient les conditions expérimentales (moins de 15 % de produit dialkylé); cependant on peut noter l'influence de la température (tableau IV), ainsi que celle due à la qualité intrinsèque du catalyseur (tableau I pour un seul moyennement actif et tableaux III et IV pour deux sels particulièrement efficaces).

CATALYSE TRIPHASIQUE. — Ce terme recouvre des réactions effectuées suivant un mode opératoire identique à celui des réactions précédentes, mais où le sel quaternaire catalyseur est supporté sur un polymère (résine échangeuse d'anions) ([8]). Très peu de résultats sont actuellement connus sur de telles réactions, et nous rapportons ici les résultats préliminaires que nous avons obtenus.

TABLEAU V

Résine « Dowex 1 » ([a])

Poids de résine (g)	Température (°)	Durée de réaction (h)	Concentration en soude (%)	Rendement toalt (%)	Dialkylation (%)
1	70	10	50	49	1
4	70	10	50	57	1-2

(*a*) sans catalyseur le rendement est de 25 %

La résine utilisée est du type « Dowex I » ([9]).

MODE OPÉRATOIRE. — *a. Catalyse biphasique.* — 0,1 mole de phénylacétonitrile, x % en mole par mole de substrat de sel catalyseur, 0,1 mole de bromure de butyle et 40 cm^3 de soude à 50 (ou 10 %) en poids, sont mis en réaction, sans solvant à la température choisie, et avec une agitation suffisante (magnétique). En fin de réaction on sépare la couche organique et on détermine le rendement de la réaction par chromatographie en phase vapeur.

b. Catalyse triphasique. — On utilise le même mode opératoire que le précédent, avec x g de résine à la place du catalyseur. En fin de réaction on filtre celui-ci (qui peut être réutilisé) et on sépare la phase organique qui est ensuite analysée.

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) E. V. DEHMLOW, *Angew. Chem.*, Internat. Edit., 13, 1974, p. 170.
(2) J. DOCKX, *Synthesis*, 1973, p. 441.
(3) A. W. HERRIOT et D. PICKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, p. 2345.
(4) W. J. SPILLANE, H. J.-M. DOU et J. METZGER, *Tetrah. Lett.*, 1976 (sous presse).
(5) C. M. STARKS, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1971, p. 195.
(6) S. COLONNA et R. FORNASIER, *Synthesis*, 1975, p. 531.
(7) M. MAKOSZA et B. SERAFINOVA, *Rocz. Chem.*, 39, 1965, p. 1223, 1401, 1595, 1799, 180p.
(8) S. L. REGEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5956.
(9) *Dowex Ion Exchange*, The Dow Chemical Company, 1964.

Laboratoire de Chimie organique A,
Centre de Saint-Jérôme,
Faculté des Sciences,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Sur l'addition du méthanol à la phomènone, phytotoxine du champignon* Phoma exigua var. inoxydabilis : *structure de la méthoxydésoxyphomènone.* Note (*) de MM. **Michel Devys, Jean-Pierre Ferezou, Alain Gaudemer, Jean-Francois Bousquet** et **Michel Barbier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La phomènone **1**, phytotoxine isolée des cultures du Champignon *Phoma exigua var. inoxydabilis*, additionne une molécule de méthanol pour conduire à une substance nouvelle pour laquelle la structure **2** est proposée.

La phomènone, isolée des filtrats de culture du Champignon *Phoma exigua var. inoxydabilis*, possède des propriétés phytotoxiques remarquables (1). La structure sesquiterpénique **1** a précédemment été établie pour cette substance, à la suite d'une étude par la diffraction des rayons X (2). La toxine PR produite par *Penicillium roqueforti*, douée d'une haute toxicité sur l'animal (3) appartient à la même famille (4). Il est possible que les activités biologiques observées pour ces molécules soient liées à leur réactivité vis-à-vis de certains constituants cellulaires.

1

2

La réactivité de la phomènone est montrée par la facilité de la fixation du méthanol. Dans le présent travail, nous décrivons les propriétés du produit formé dans cette réaction, pour lequel nous proposons la structure nouvelle **2**.

En milieu méthanolique alcalin (MeOH/NaOH N) la phomènone se transforme rapidement (rendement voisin de 100 % après 20 h à 20°C) en une nouvelle substance $C_{16}H_{22}O_4$ (amorphe, incolore; R_f 0,40 par chromatographie sur couche mince d'acide silicique en développant par l'acétate d'éthyle; visualisation en lumière ultraviolette ou par H_2SO_4/100°C). La composition élémentaire et la spectrométrie de masse (ion moléculaire à *m/e* 278) sont en accord avec cette formule brute. Par action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, 20 h à 20°C, on obtient un diacétate également amorphe, $C_{20}H_{26}O_6$ (M^+ situé à *m/e* 362). Le produit formé n'a plus de fonction époxyde.

Infrarouge cm^{-1} (KBr) : 3 450, 3 620 (OH), 1 650 ($CO_{conjugé}$), 1 620 ($CH_2=$), 1 035 (OCH_3), 890 ($CH_2=$); ultraviolet λ_{max} 250 nm (CH_3OH).

L'ensemble des résultats obtenus, en particulier la comparaison des spectres ^1H et ^{13}C-RMN (tableau) avec ceux fournis par la phomènone **1** ([2]), permet de proposer la formule **2** pour ce dérivé méthoxylé. En ^1H-RMN, un nouveau proton oléfinique est visible et les signaux du proton en C-9 de **1** ont disparu. Le spectre mesuré à 250 MHz ($CDCl_3+C_6D_6$) révèle un déblindage de H_a en C-1 en faveur de la présence d'un OCH_3 en C-9.

TABLEAU

Spectres ^1H *et* ^{13}C-RMN *de la méthoxydésoxyphomènone*
[*pour comparaison avec ceux de la phomènone* **1**, voir ([2])].

2 { ^1H-RMN (250 MHz) $CDCl_3 + C_6D_6$ (10^{-6})				**2** { ^{13}C-RMN (22,63 MHz) $CDCl_3$, TMS (10^{-6})		
H_e	C-1	3,08 m			C_1	22,1
H_a	C-1	1,96 m			C_2	35,9
H_a	C-2	2,09 m			C_3	71,1
H_e	C-2	1,24 m			C_4	47,4
H_a	C-3	3,46 dt			C_5	43,5
H_a	C-4	1,24			C_6	152,4
$-CH_3$	C-14	1,06 s			C_7	146,3 ou 147,0
$-CH_3$	C-15	1,14 d			C_8	181,6
$-OCH_3$	C-16	3,67 s			C_9	146,3 ou 147,0
$=CH_2$	C-12	5,20-5,28 q		|	C_{10}	138,2
$-CH_2-$	C-13	4,21 sl		$-C=$	C_{11}	151,2
$=CH-$	C_6	6,90 s		$=CH_2$	C_{12}	118
J C-3*a* C-4*a*	9,5	J C-1*e* C-2*a*	2,75	$-CH_2OH$	C_{13}	65,0
J C-3*a* C-2*a*	4,5	J C-1*e* C-1*a*	14,5	$-CH_3$	C_{14}	18,9
J C-3*a* C-2*e*	10,5	J C-1*e* C-2*e*	5	$-CH_3$	C_{15}	12,0
J C-2*a* C-1*a*	4,5			$-O-CH_3$	C_{16}	60,4
J C-2*a* C-2*e*	12,5					
J C-1*a* C-2*e*	14,5					

Le spectre ^{13}C-RMN confirme cette structure (en particulier 6 C éthyléniques, > C=O, =C—O—). La répétition de la réaction dans CD_3OD indique la fixation de OCD_3 en C-9 et l'introduction de D en C-1. Le spectre ^{13}C-RMN montre la modification du signal de C-1 et l'examen du spectre ^1H-RMN, la disparition de celui dû à H_a en C-1 [spectre de masse : ion moléculaire à $(M+4)^+$ comme attendu].

La structure diénonique **2** de la méthoxydésoxyphomènone est à rapprocher de celle de la pétasitine isolée des fleurs de *Petasites japonicus* ([5]). Les spectres de RMN ont été mesurés sur des appareils « CAMECA » 250 MHz ou « Bruker » 90 MHz, le TMS étant pris comme zéro de référence et les spectres de masse sur un appareil « A.E.I. M.S. 50 ». L'achat des molécules deutériées a été facilité par une subvention du C.E.A., Saclay.

(*) Séance du 10 mai 1976.

([1]) J. F. Bousquet, *Ann. Phytopathol.*, 5, 1973, p. 289-292.

([2]) C. Riche, C. Pascard-Billy, M. Devys, A. Gaudemer, M. Barbier et J. F. Bousquet, *Tetrahedron Lett.*, 1974, p. 2765-2766.

([3]) R. D. Wei, P. E. Still, E. B. Smalley, H. K. Schnoes et F. M. Strong, *Appl. Microbiol.*, 1973, p. 111-114.

([4]) R. D. Wei, H. K. Schnoes, P. A. Hart et F. M. Strong, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 109-114.

([5]) K. Naya et I. Takagi, *Tetrahedron Lett.*, 1968, p. 629-632.

M. D., J.-P. F. et M. B. :
Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette:*

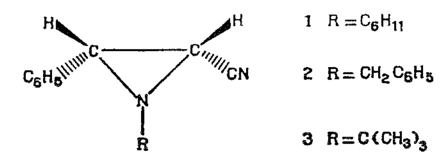
J.-F. B. :
Station centrale de Pathologie végétale,
C. N. R. A.,
78000 *Versailles:*

A. G. :
Université de Paris-Sud,
91420 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de cyano-2 phényl-3 aziridines par spectrométrie de masse*. Note (*) de MM. **André Mathieu, Fernand Texier** et **Boumédiène Merah**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude par spectrométrie de masse de cyano-2 phényl-3 aziridines a permis de mettre en évidence que le pic M−1 est dû à la perte de l'hydrogène en alpha du phényle et non du nitrile. La dégradation de ces composés peut se faire par trois voies avec perte du substituant de l'azote dans une première étape sous forme de radical, d'alcène ou de nitrène.

Malgré le grand nombre de publications récentes concernant les aziridines, peu d'auteurs se sont intéressés à la fragmentation de ces composés sous impact électronique [([1]) à ([5])]. Dans le cadre d'une étude générale sur les cyano-2 aziridines ([6]) nous avons enregistré les spectres de masse des composés **1** à **3** afin de tenter de dégager un schéma général de rupture ([7]). Les aziridines $\mathbf{1_D}$ et $\mathbf{2_D}$ deutériées en α du nitrile ont été également étudiées.



PIC MOLÉCULAIRE. — Le pic moléculaire est toujours présent dans le spectre, mais de faible intensité. L'ion radical correspondant est certainement dû à la perte d'un électron du doublet libre de l'azote cyclique, cet atome stabilisant mieux une charge positive que le carbone. Les intensités observées (7 à 10 %) sont du même ordre que pour les alkyl aziridines (2,3) sauf pour le composé **3** (4,3 %) étant donné la rupture facile du groupement tertiobutyle.

Dans tous les cas, nous avons observé la présence d'un pic M + 1 dû à la protonation de la molécule neutre (1,5 à 2,5).

PERTE D'HYDROGÈNE. — L'origine la plus probable du fragment (M — 1) présent dans tous les spectres est la perte de l'hydrogène en α du groupement phényle. Cette hypothèse est vérifiée pour les composés deutérés $\mathbf{1_D}$ et $\mathbf{2_D}$ pour lesquels l'abondance relative du pic M — 1 (7,9 et 2,4 % respectivement) est beaucoup plus importante que celle du pic M — 2 (1,5 et 0,5 %). La perte de l'hydrogène en position 3 est donc plus facile que celle du deutérium en position 2.

COUPURES GÉNÉRALES. — L'ion moléculaire peut se dégrader selon trois voies principales avec chaque fois perte du substituant R dans une première étape. Le schéma général de coupure est résumé ci-dessous.

C_6H_5CH—CH—$CN^{\cdot+}$ (cycle N–H) *j* ⟵ −R(−H), voie 2 m^{x} ⟵ C_6H_5—CH—CH—$CN^{\cdot+}$ (cycle N–R) ⟶ −R$^{\cdot}$, voie 1 m^{x} ⟶ C_6H_5—CH—CH—CN (cycle N^{+}) *a*

↓ −(R−N) voie 3

C_6H_5—CH = CH—$CN^{\cdot+}$ *k*

A. *Voie* 1 : *Rupture de la liaison* N—R. — Si la rupture d'une liaison alkyle-azote est un processus inhabituel dans le spectre des amines ([8]), elle est par contre courante dans le cas des hétérocycles azotés et semble favorisée dans la série des aziridines ainsi que cela a déjà été observé pour les aroyl azidirines ([1]). Cette coupure conduit à l'ion aziridinium *a* (*m*/*e* 143 ou 144) très stable auquel correspond toujours un pic de forte intensité (22,4 % pour 1, 46 % pour 2 et 53,5 % pour 3).

L'ion *a* conduit ensuite, par élimination d'une molécule d'acide cyanhydrique à la formation du fragment *b* stabilisé par résonance qui perd à son tour une deuxième molécule de HCN pour donner l'ion *c* $(C_7H_5)^+$.

C_6H_5—CH—CH—CN (N$^{+\cdot}$) *a* —m*, −HCN→ C_6H_5—C═C—H (N$^+$) *b* ⟷ C_6H_5—C$^+$—C—H (N) ; *b* —m*, −HCN→ $C_7H_5^+$ *c*

a —m*, −CN$^\cdot$→ C_6H_5 CH—C—H (N$^{\cdot+}$) *d* —−HCN→ $C_7H_6^+$ *e* ; *d* —−H$^+$→ *b*

A partir de l'ion *a*, on peut observer aussi la coupure du radical CN d'où l'ion *d* qui élimine soit une molécule de HCN pour conduire à l'ion *e*, soit un proton ce qui conduit également à *b*. Enfin l'ion *a*, par une troisième série de fragmentations, donne l'ion *f* par le départ du groupement phényle et d'un hydrogène puis l'ion radical du cyano acétylène *g*.

a ——→ H—C═C—CN (N$^+$) *f* ——→ H—C≡C—CN$^{\cdot+}$ *g*

B. *Voie* 2 : *Élimination d'un hydrocarbure éthylénique.* — Dans le cas des composés **1**, $\mathbf{1}_D$ et **3** qui possèdent un atome d'hydrogène en β de l'azote, on observe un transfert 1-3 de l'hydrogène sur l'azote accompagné de l'élimination du carbure éthylénique correspondant.

C_6H_5—CH—CH—CN (N$^{\cdot+}$—C—C—H) *M* ——→ C_6H_5—CH—CH—CN (N$^{\cdot+}$—H) *j* + >C═C<

Un tel transfert d'une chaîne latérale vers un atome d'azote cyclique a été observé avec les aroyl aziridines ([1]) et en série triazine ([9]).

Cette coupure ne peut se produire pour les composés **2** et $\mathbf{2}_D$ qui ne possèdent pas d'hydrogène en β de l'azote. Le pic présent pour *m*/*e* 117 ou 118 ($\mathbf{2}_D$) dans leurs spectres est un pic isotopique correspondant au fragment *b* signalé ci-dessus.

L'ion *j* peut conduire soit à *j'* par protonation, soit à *l* par élimination de cyanure.

C_6H_5—CH—CH—CN (N^+H_2) *j'* ←— *j* —m*→ C_6H_5—CH—C—H (N^+—H) *l* ——→ C_6H_5—C═C—H ($N^{\cdot+}$—H) *k*

Ce dernier peut subir un réarrangement interne avec transfert d'hydrogène suivi de la libération d'une molécule d'acide cyanhydrique conduisant ainsi à un ion tropylium ou deutério tropylium suivant l'atome transféré.

$$C_6H_5-CH \overset{}{-} C-H \text{ (cycle N}^+\text{–H)} \longrightarrow HCN + \underset{m}{C_7H_7^+}$$

D'autre part, l'ion *l* en perdant un proton et l'ion *j* par perte de HCN conduisent à l'ion *k* isomère de l'ion *d*. Le pic correspondant est le pic de base pour les N-alkyl cyano aziridines car il représente les deux séries principales de coupures de ces composés.

Enfin, comme l'ion *a* dans la voie 1, l'ion *j*, par coupure de la liaison C-phényle, donne l'ion *n* qui par perte d'un proton donne l'ion *o* qui est à l'origine de l'ion radical du cyano acétylène *g*.

$$j \longrightarrow \underset{n}{H-\overset{+}{C}-CH-CN} \longrightarrow \underset{o}{H-C=C-CN^{\cdot+}} \longrightarrow \underset{g}{H-C\equiv C-CN^{\cdot+}}$$

C. *Voie* 3 : *perte d'un nitrène*. — Le dernier type de fragmentation observé pour les composés **1** et **3** correspond à l'élimination du nitrène avec formation de l'ion radical du cinnamonitrile *h*. Ce dernier par perte d'une molécule de HCN conduit finalement à l'ion radical du phényl acétylène *i*.

$$M^{\cdot+} \longrightarrow \underset{h}{C_6H_5-CH=CH-CN^{\cdot+}} \longrightarrow \underset{i}{C_6H_5-C\equiv C-H^{\cdot+}}$$

Cette dernière coupure se fait peut-être en deux étapes car on note la présence des fragments *h'* ($m/e = 128$) et *i'* ($m/e = 103$) correspondants à la perte d'hydrogène ou de CN à partir de l'ion *h*.

L'obtention d'un nitrène est de faible probabilité (intensité des pics 4 à 5 %) et n'a pas été mise en évidence dans la série des aroyl aziridines ([1]). Elle n'est pas observée pour les composés **2** et $\mathbf{2}_D$ pour lesquels la rupture de la liaison N—R conduit à la formation de l'ion tropylium, très stable, qui correspond au pic de base.

COUPURES SPÉCIFIQUES ATTRIBUABLES AU SUBSTITUANT *R*. — Lorsque $R = C_6H_{11}$ (**1** et $\mathbf{1}_D$), la rupture du cyclohexyle avec réarrangement en cyclopropane est mise en évidence à partir de l'ion $(M - 1)^+$ elle conduit à l'ion *p* ($m/e = 183$, 7,7 %) (m^x).

Pour les composés **2** et $\mathbf{2}_D$, ($R = CH_2-C_6H_5$), le pic de base correspond à l'ion tropylium ($m/e = 91$), il provient de la rupture du groupement benzyle lié à l'azote ([10]).

Dans le cas **3**, la fragmentation du radical tertiobutyle est à l'origine du pic de masse ($m/e = 185$ correspondant à l'élimination d'un méthyle pour donner un ion plus stable). On observe aussi un pic très intense pour $m/e = 57$ dû à l'ion $(CH_3)_3^+$.

(*) Séance du 26 avril 1976.

([1]) N. H. Cromwell, P. B. Woller, H. F. Baumgarten, R. G. Parker et D. L. Von Minden, *J. Hétérocyclic Chem.*, 1972, p. 587.

([2]) Q. N. Porter et R. J. Spear, *Org. Mass. Spectrom.*, 1970, p. 1259.

([3]) J. R. Dimmock, W. A. Turner, P. J. Smith et R. Sutherland, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 427.

([4]) Y. Diab, *Thèse de spécialité*, Lyon, 1974.

([5]) J. Cassan, M. Decouzon, L. Ferrero et M. Azzaro, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 33.

([6]) B. Merah, *Thèse de troisième cycle*, Oran, 1975.

([7]) Les spectres ont été réalisés sur « Hitachi-Perkin Elmer » RMU-6 M à 75 eV par introduction directe à température voisine du point de fusion. La présence d'un ion métastable confirmant une coupure est notée $m^{\times}$.

([8]) H. C. Hill, *Introduction to Mass Spectroscopy*, Heyden and Sons, London, 1966, p. 91.

([9]) P. N. Preston, W. Steedman, M. H. Palmer, S. M. Mackensie et M. F. G. Stevens, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 1970, p. 863.

([10]) P. N. Rylander, S. Meyerson et H. M. Grubb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 842.

Institut de Chimie,
Université d'Oran,
Es Senia,
Algérie.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés thermodynamiques des complexes argent* (I)-*thiocyanate en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Jacques Pouradier** et Mme **Anne Pailliotet**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les complexes de l'argent (I) formés dans les solutions aqueuses de thiocyanate alcalin ont été étudiés par potentiométrie à 25,50 et 70°C. L'analyse mathématique des fonctions de formation a permis de préciser les constantes caractéristiques de AgSCN, $Ag\,(SCN)_4^{3(-)}$ et $Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$. Ces composés rendent convenablement compte des propriétés électrochimiques des solutions de thiocyanate.

Les complexes mono et polynucléaires formés en solution aqueuse par association des ions argent et thiocyanate ont fait l'objet de plusieurs publications ([1]) dont la compilation montre que s'il n'y a aucune ambiguïté concernant la composition des complexes mononucléaires, la situation est beaucoup plus embrouillée lorsqu'on considère les propriétés thermodynamiques de ces complexes ou la constitution des complexes polynucléaires. Disposant de nombreux résultats potentiométriques obtenus lors d'une étude sur le fixage des émulsions photographiques ([2]), il nous a paru intéressant de reconsidérer cet ensemble de données et de l'analyser de façon à compléter les informations publiées.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — Les mesures ont été faites à l'aide de la pile

Électrode d'argent	solution aqueuse de KSCN m $0{,}01 \leqq m \leqq 3{,}5$	Elément de référence constitué par une électrode Ag-AgCl plongeant dans une solution de KCl 1,03 m

dont on suivait le potentiel en fonction de la quantité de nitrate d'argent ajouté jusqu'au changement de pente accompagnant le début de la précipitation.

L'ensemble était thermorégulé à 25,50 ou 70 ± 0,1°C, les mesures étant effectuées en lumière inactinique pour éviter la photolyse des sels d'argent.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — L'activité des ions argent libres peut être calculée à partir du potentiel de l'électrode d'argent à l'aide de l'équation de Nernst à condition de connaître le potentiel normal de l'argent et le potentiel de l'élément de référence. Ces paramètres ont été déterminés pour les trois températures envisagées.

	$E_{Ag}^{o,t}$ ([3])	E_{ref} [calculé d'après ([4]) et ([5])]
25°C.......	799,3	234,6
50°C.......	774,2	218,0
70°C.......	754,0	202,6

La quasi-totalité de l'argent ajouté étant complexé, on peut écrire, en répartissant entre les complexes mono et polynucléaires.

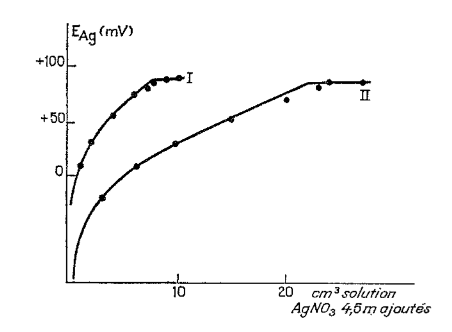
(1) $$\text{(Argent total dissous)} = \sum (\mathrm{Ag(SCN)}_m^{(m-1)(-)}) + \sum n\,(\mathrm{Ag}_n\mathrm{(SCN)}_m^{(m-n)(-)}).$$

En introduisant les constantes apparentes de dissociation à la température et à la force onique considérées on a

(2) $$\left.\begin{array}{c}\text{Concentration totale de l'argent inclus}\\ \text{dans les complexes mononucléaires}\end{array}\right\}\frac{\sum [\mathrm{Ag}^+](\mathrm{SCN}^-)^m}{\mathrm{K}_{1m}},$$

(3) $$\left.\begin{array}{c}\text{Concentration totale de l'argent inclus}\\ \text{dans les complexes polynucléaires}\end{array}\right\}\sum n\,\frac{[\mathrm{Ag}^+]^n(\mathrm{SCN}^-)^m}{\mathrm{K}_{nm}},$$

La confrontation de ces équations montre que les importances relatives de ces deux types de complexes dépendent de l'activité des ions argent libres et, par voie de conséquence,



Évolution du potentiel de l'Électrode d'argent en fonction de la quantité de nitrate d'argent ajouté.

——— courbe calculée; ● points expérimentaux.

I : 250 cm³ solution KSCN 1,59 m, 70°C; II : 250 cm³ solution KSCN 2,75 m, 70°C.

de la quantité de nitrate d'argent ajouté à la solution de thiocyanate. L'influence des complexes polynucléaires étant d'autant plus faible que la concentration en argent dissous est plus petite, on peut déterminer les constantes de dissociation des complexes mononucléaires en supposant qu'ils se forment seuls au début des courbes potentiométriques et en extrapolant les résultats à concentration nulle en argent.

Les valeurs ainsi déterminées sont des constantes de dissociation apparentes représentant le comportement des complexes considérés à la température et à la force ionique des mesures. Introduites dans les calculs, elles permettent de déterminer la concentration des complexes mononucléaires en chaque point de la courbe potentiométrique et, par différence avec la quantité de nitrate d'argent ajouté, d'évaluer la concentration du ou des complexes polynucléaires formés. Pour ce faire, on est obligé d'opérer par itération car il faut connaître la concentration du thiocyanate libre pour déterminer celle des complexes mononucléaires et l'évaluation de la concentration du thiocyanate libre nécessite de connaître la composition et la stabilité des complexes polynucléaires.

Les calculs étant considérablement simplifiés lorsque la quantité de nitrate d'argent ajouté est suffisamment faible pour que la concentration en thiocyanate libre ne soit pas appréciablement affectée par la complexation de l'argent, nous avons tout d'abord analysé le début des courbes potentiométriques. Ces analyses ont révélé la présence dans les solutions expérimentées du complexe $Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$ décrit par I. Leden et R. Nilsson [6] et ont permis d'en déterminer les constantes de dissociation aux températures et aux forces ioniques étudiées. Ces paramètres ayant été introduits à leur tour dans les calculs pour poursuivre l'analyse des données potentiométriques nous avons constaté, qu'à quelques détails près au voisinage immédiat de la précipitation de AgSCN, toutes les courbes potentiométriques dont nous disposons sont entièrement expliquées par la formation en équilibre avec les complexes mononucléaires du seul complexe polynucléaire $Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$. Pour illustrer cette assertion, on a reporté sur la figure deux séries de résultats expérimentaux et les courbes calculées correspondantes.

Les principaux renseignements apportés par nos mesures sont consignés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Influence de la température sur la dissociation en milieu aqueux du thiocyanate d'argent et des complexes $Ag\,(SCN)_4^{3(-)}$ *et* $Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$.

	Produit de solubilité de AgSCN à force ionique nulle	pK de dissociation aux forces ioniques indiquées			
		$Ag\,(SCN)_4^{3(-)}$		$Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$	
		$\mu = 1,0$	$\mu = 2,0$	$\mu = 1,0$	$\mu = 2,0$
25°........	11,95	10,67	10,68	22,1	22,2
50°........	10,76	9,29	9,29	19,4	19,6
70°........	9,89	8,40	8,37	17,7	17,9

D'après ces valeurs, les enthalpies de formation de ces composés à partir de leurs ions constitutifs en solution sont :

TABLEAU II

Enthalpies de formation des composés argent (I)-*thiocyanate.*

	AgSCN	$Ag\,(SCN)_4^{3(-)}$	$Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$
ΔH (kcal.mole^{-1})..........	− 21,5	− 24,0	− 45,5

DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS. — Il y a peu à dire au sujet du thiocyanate d'argent car la plupart des auteurs qui ont déterminé son produit de solubilité sont arrivés à des conclusions concordantes et nos résultats ne font que confirmer, s'il en était besoin, les valeurs obtenues par I. Leden et R. Nilsson [$pK_{sp} = 11,97$ à 25°C [7]] et par W. Jaenicke [$pK_{sp} = 10,77$ à 50° et 10,06 à 66° [8]].

Les informations publiées concernant $Ag\,(SCN)_4^{3(-)}$ sont beaucoup plus dispersées. Une étude critique ayant permis d'éliminer les valeurs les moins crédibles, on constate que les pK que nous avons déterminés sont généralement inférieurs de 0,2 à 0,6 unité aux pK proposés par les autres auteurs. Cette différence ne saurait surprendre puisque la plupart des auteurs qui ont étudié les associations ions argent-ions thiocyanate en milieu aqueux

n'ont pas tenu compte dans l'interprétation de leurs résultats de la présence des complexes polynucléaires que plusieurs d'entre eux avaient cependant entrevue. Les pK qu'ils ont calculés se sont trouvés ainsi artificiellement augmentés, l'erreur croissant avec la teneur en argent des solutions considérées et affectant principalement les valeurs déduites de mesures de solubilité.

Pour terminer, il est important d'insister sur le rôle du complexe $Ag_2\,(SCN)_6^{4(-)}$ dont les constantes caractéristiques ont été déterminées au cours de cette étude. En équilibre avec les quatre complexes mononucléaires connus depuis longtemps, ce complexe rend convenablement compte des propriétés électrochimiques des solutions de thiocyanate sans qu'il soit nécessaire, sauf peut-être au voisinage immédiat de la saturation en argent, de postuler la formation de composés plus compliqués.

(*) Séance du 17 mai 1976.

(1) Les lecteurs intéressés trouveront une bibliographie complète dans L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964, p. 121.

(2) H. Chateau, B. Cerisy et J. Pouradier, Résultats non publiés.

(3) J. Pouradier, A. M. Venet et H. Chateau, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 375-384.

(4) D. F. Swinehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1100-1101.

(5) H. Chateau, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 590-593.

(6) I. Leden et R. Nilsson, *Z. Naturforsch.*, 10 *a*, 1955, p. 67-76.

(7) I. Leden et R. Nilsson, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 66, 1954, p. 126-134.

(8) W. Jaenicke, *Z. Naturforsch.*, 4 *a*, 1949, p. 353-362.

Laboratoire de Recherches
de la Société Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination, par effet de solvant, de moments dipolaires dans l'état fondamental et dans le premier état singulet excité : application à quelques dérivés N-substitués du carbazole.* Note (*) de MM. **Michel Deumie**, **Pierre Viallet**, **Pierre Jacquignon** et Mme **Martine Croisy-Delcey**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination des moments dipolaires d'une molécule dans l'état fondamental et dans le premier état singulet excité peut être obtenue sans ambiguïté lorsque les deux vecteurs moments dipolaires sont colinéaires pourvu que l'on connaisse la valeur du rayon *a* de la cavité d'Onsager pour cette molécule. Nous avons calculé à partir des effets de solvant les moments dipolaires du carbazole et de trois de ses dérivés N-substitués, montrant ainsi les variations respectives de ces moments dans l'état fondamental et dans l'état excité en fonction des substituants.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons utilisé les effets de solvant pour une évaluation du moment dipolaire des premiers états excités du carbazole, dibenzofuranne et dibenzothiophène. L'emploi de cette méthode est malheureusement souvent limité par

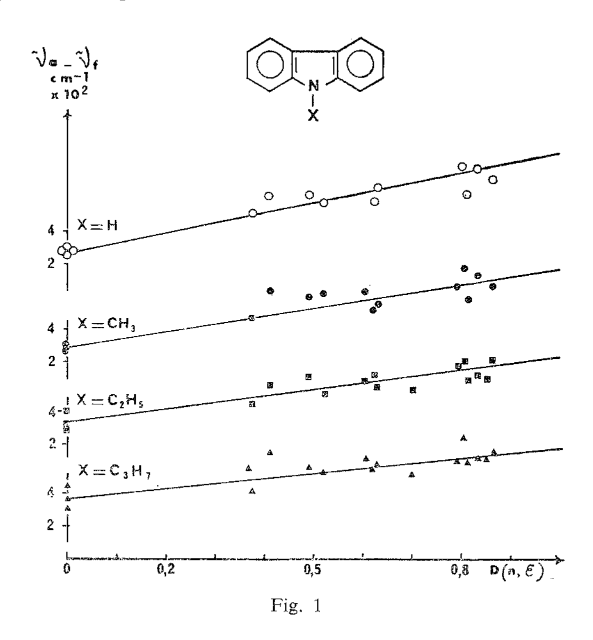


Fig. 1

le fait que le moment dipolaire de l'état fondamental n'est pas connu le plus souvent en raison de la faible solubilité des substances que nous étudions.

Toutefois, lorsque l'on a des bonnes raisons de penser que les moments dipolaires dans l'état fondamental et dans le premier état singulet excité sont colinéaires, le même calcul permet d'atteindre simultanément leur module, pour peu que l'on puisse disposer d'un moyen d'évaluer le rayon *a* de la cavité sphérique d'Onsager.

Dans la publication déjà citée, on a montré que les grandeurs tirées directement des valeurs expérimentales, à savoir $\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f$ d'une part, $\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f$ de l'autre, pouvaient s'exprimer linéairement en fonction des quantités $(\mu_e - \mu_f)^2$ pour la première, $(\mu_e^2 - \mu_f^2)$ pour la seconde.

En effet, $\tilde{\nu}_a$ et $\tilde{\nu}_f$ représentant respectivement les nombres d'onde des transitions O-O d'absorption et de fluorescence, on avait obtenu

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = \frac{2\,D(\varepsilon, n)}{hc\,a^3}(\mu_e - \mu_f)^2 + \ldots$$

et

$$\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f = 2\,b - \frac{4\,F(\varepsilon, n)}{hc\,a^3}(\mu_e^2 - \mu_f^2) + \ldots.$$

D (ε, n), F (ε, n) étant des fonctions de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction du solvant, b étant une constante et h, c et a ayant les significations habituelles.

Des équations précédentes, on voit que l'on tire aisément

$$\text{(I)} \qquad (\mu_e - \mu_f)^2 = A\,a^3 \frac{hc}{2},$$

$$\text{(II)} \qquad \mu_e^2 - \mu_f^2 = B\,a^3 \frac{hc}{2}.$$

A et B étant les pentes tirées des graphiques 1 et 2 :

$$\text{(III)} \qquad A = (\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f).D^{-1}(\varepsilon, n),$$

$$\text{(IV)} \qquad 2\,B = -(\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f).F^{-1}(\varepsilon, n),$$

soit

$$(\mu_e - \mu_f)(\mu_e + \mu_f) = B\left(a^3 \frac{hc}{2}\right)$$

ce qui donne

$$(\mu_e + \mu_f) = \frac{B}{\sqrt{A}}\sqrt{\frac{hca^3}{2}}$$

avec

$$(\mu_e - \mu_f) = \pm\sqrt{A}\,.\sqrt{\frac{hca^3}{2}}.$$

D'où

$$\text{(V)} \qquad 2\,\mu_e = \left[\pm\sqrt{A\,a^3} + \frac{B\,a^3}{\pm\sqrt{A\,a^3}}\right].\sqrt{\frac{hc}{2}} = \frac{A+B}{\sqrt{A}}.\sqrt{\frac{hca^3}{2}}.$$

$$\text{(VI)} \qquad 2\,\mu_f = \left[\pm\frac{B\,a^3}{\pm\sqrt{A\,a^3}} - \left(\pm\sqrt{A}\,a^3\right)\right].\sqrt{\frac{hc}{2}} = \left|\frac{A-B}{\sqrt{A}}\right|\sqrt{\frac{hca^3}{2}}.$$

Remarquons ([1]) que le signe de la pente de la droite représentant l'équation (II) permet de lever l'indétermination de signe.

Au total, si l'on peut évaluer a, il n'y a pas de difficultés pour atteindre simultanément μ_e et μ_f. La méthode sera donc particulièrement fructueuse lorsque l'on voudra étudier une série de molécules ne différant entre elles que par la nature d'un substituant, soit que l'on

cherche à établir uniquement des valeurs relatives, soit que, le moment dipolaire de l'état fondamental de l'une des molécules de la série étant connue, il puisse être utilisé pour déterminer *a*.

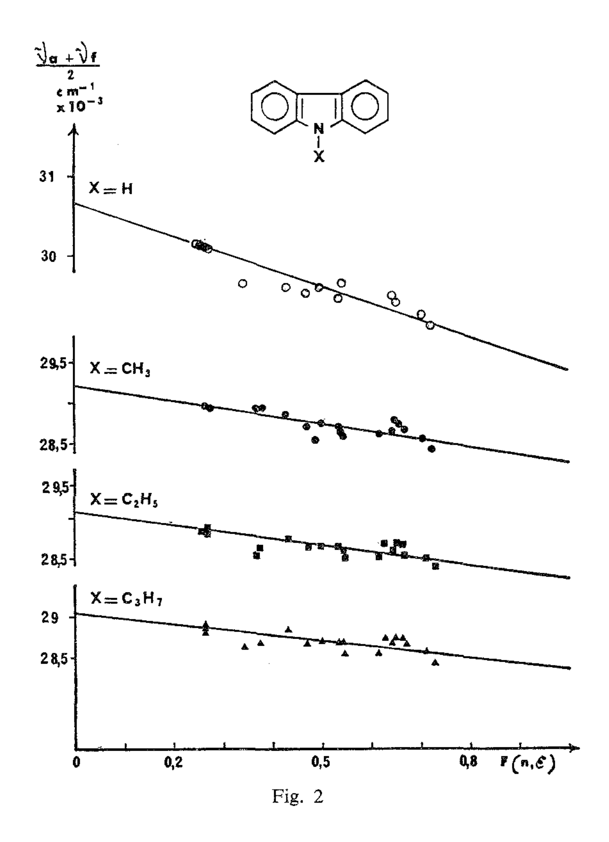


Fig. 2

Ainsi par exemple dans la série ci-après :

Détermination des pentes A.
Détermination des pentes B.

avec X = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7.

Nous avons calculé les pentes A et B correspondant aux équations (III) et (IV) à partir des transitions O-O d'absorption et de fluorescence mesurées respectivement dans une vingtaine de solvants de polarités variables ([1]).

Les tables numériques ([2]) donnant la valeur du moment dipolaire du carbazole (X = H) à l'état fondamental $\mu_f = 1{,}7$ D, nous avons chiffré la valeur du rayon a de la cavité d'Onsager pour cette molécule, ainsi que son moment dipolaire à l'état excité

$$a = 3{,}39\ \text{Å} \quad \text{et} \quad \mu_e = 3{,}22\ \text{D}.$$

Cette valeur de a est très proche de celle qui est donnée arbitrairement par de nombreux auteurs aux molécules de ce type [([1]), ([3])]. C'est également une dimension qui correspond sensiblement à la demi-longueur de la molécule de carbazole évaluée à partir des longueurs et angles de liaison ([4]).

Après avoir utilisé cette valeur de a pour les quatre molécules de la série, et compte tenu des équations (V) et (VI), nous avons obtenu les résultats suivants :

X	H	CH_3	C_2H_5	C_3H_7
A (cm^{-1})............	600	450	400	320
B (cm^{-1})............	1 940	900	840	700
μ_{f_D}..................	1,70	0,66	0,68	0,66
μ_{e_D}..................	3,22	1,98	1,93	1,77

A l'état fondamental, les moments dipolaires des trois carbazoles N-substitués sont très faibles relativement au moment dipolaire μ_f du carbazole et sont même égaux en tenant compte de la précision expérimentale.

Au contraire, les moments dipolaires de ces molécules dans leur premier état singulet excité décroissent en fonction de la taille du substituant.

On rapprochera ces résultats, des moments dipolaires expérimentaux des molécules de pyrrole (1,74 D), furanne (0,66 D) ([5]), dibenzofuranne (0,88 D) [([1]), ([2])], montrant ainsi l'importance de l'effet inductif des substituants vis-à-vis de la densité électronique de l'hétéroatome et permettant une comparaison fructueuse des propriétés polaires des différentes molécules.

Le N-propyl a été préparé selon la technique de Stevens et Tucker ([6]).

(*) Séance du 17 mai 1976.

([1]) A. Marty et P. Viallet, *J. Photochem.*, 1, 1972, p. 443.
([2]) A. L. McLellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman Co, London, 1963.
([3]) N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* (Berl.), 2, 1964, p. 158.
([4]) F. Momicchioli et C. Rastelli, *J. Chem. Soc.*, B, 1970; p. 1353. C. Aussens, J. Saspers, G. Leroy et F. Van Remoortere, *Bull. Soc. chim. belge*, 78, 1969, p. 479; D. A. Liberman et I/P Batra, *J. Chem. Phys.* 59, 1973; p. 7.
([5]) R. D. Brown, F. R. Burden et G. R. Williams, *Proc. Inter. Symp. Jerus.*, 1969. E. D. Bergmann et B. Pullman éd., 1970.
([6]) T. S. Stevens et S. H. Tucker, *J. Chem. Soc*, 123, 1923, p. 2140.

M. D. et P. V. :
Laboratoire de Chimie physique,
Centre Universitaire, avenue de Villeneuve,
66025 *Perpignan Cedex,*
P. J. et M. C. D. :
Institut de Chimie des Substances naturelles,
91190 Gif-sur-Yvette.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur une nouvelle série d'oxydes du cobalt* + III *de structure* K_2NiF_4. Note (*) de MM. **Gérard Demazeau, Philippe Courbin, Iain G. Main** [1] et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

Les phases stœchiométriques $SrTCoO_4$ (T = La, Nd, Sm, Eu, Gd) de type K_2NiF_4 sont préparées sous haute pression d'oxygène. L'étude structurale suggère la présence simultanée du cobalt + III à l'état de spin faible et de spin fort.

En site octaédrique le cobalt +III peut présenter deux structures électroniques selon l'importance du champ de coordinats et la température. L'une est à spin faible ($t_{2g}^6 e_g^0$) l'autre à spin fort ($t_{2g}^4 e_g^2$).

Dans un mémoire antérieur [2] nous avons mis en évidence une transition spin faible ⟶ spin fort en fonction de la température pour les phases $TCoO_3$ de structure perovskite (T = terre rare). La structure K_2NiF_4 peut être décrite comme une succession de motifs perovskite et NaCl, remarque qui avait amené plusieurs chercheurs du laboratoire à comparer les propriétés physiques de phases K_2NiF_4 telles que $CaTMO_4$, $SrTMO_4$ (T = terre rare, M = Al, Cr, Fe, Ni, Ga) [[3] à [8]] et $EuTAlO_4$ [6] à celles des perovskites TMO_3 correspondantes. C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés aux phases $SrTCoO_4$ (T = La, Nd, Sm, Eu, Gd) dans lesquelles les tailles des ions Sr^{2+} et T^{3+} sont relativement voisines.

TABLEAU I

Paramètres des phases $SrTCoO_4$ (T = La, Nd, Sm, Eu, Gd)

	$SrLaCoO_4$	$SrNdCoO_4$	$SrSmCoO_4$	$SrEuCoO_4$	$SrGdCoO_4$
a (± 0,005 Å).....	3,804	3,775	3,760	3,753	3,747
c (± 0,01 Å).......	12,51	12,32	12,26	12,20	12,19
c/a............	3,29	3,26	3,26	3,25	3,25

Un mélange stœchiométrique d'oxyde T_2O_3 et de nitrates de strontium et de cobalt a été calciné à l'air, puis porté à 950°C sous courant d'oxygène pendant 24 h. Le degré d'oxydation du cobalt est déterminé par oxydo-réduction après dissolution dans une solution réductrice d'iodure, l'iode libéré est dosé par le thiosulfate de sodium. Le dosage montre qu'un faible taux de cobalt est au degré d'oxydation +II par défaut d'oxygène. Les échantillons obtenus sont donc portés à 600°C sous une pression d'oxygène de 2 kb environ. L'analyse chimique conduit alors à une valeur 3,00 ± 0,02 du degré d'oxydation du cobalt. On peut penser que la phase $SrLaCoO_4$ antérieurement annoncée par G. Blasse [9] comportait un écart notable à la stœchiométrie vu le mode de synthèse à température élevée ($t \simeq 1\,100$°C) et à pression ordinaire.

Les spectres X des phases $SrTCoO_4$ (T = La, Nd, Sm, Eu, Gd) caractérisent la structure K_2NiF_4 (groupe d'espace I $4/m\,m\,m$, D_{4h}^{17}); nous les avons indexés par isotypie. Les paramètres a et c sont donnés dans le tableau I.

Les ions cobalt occupant les sites octaédriques du réseau, la totalité des ions Sr^{2+} et T^{3+} se placent dans les sites de coordinence 9. Leur distribution étudiée à l'aide de la méthode

mise au point par A. Daoudi et G. Le Flem ([3]) est statistique. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus précédemment pour les séries $CaTAlO_4$ et $SrTNiO_4$ [([8]), ([10])].

Pour déterminer la taille du cobalt +III une étude structurale a été effectuée pour $SrLaCoO_4$ à partir des données du spectre de poudre en utilisant le programme de calcul de G. Pérez et M. Saux ([11]). Les cations Sr^{2+} et La^{3+} sont placés statistiquement dans les sites (4 *e*), Co^{3+} dans le site (2 *a*), les oxygènes en positions (4 *c*) et (4 *e*). La comparaison des facteurs de structure observés et calculés conduit pour les valeurs optimales des coordonnées réduites, qui figurent dans le tableau II, à un coefficient de véracité

TABLEAU II

Coordonnées réduites des ions au sein de la maille de $SrLaCoO_4$

	Sites	*x*	*y*	*z*
Sr^{2+}, La^{3+}..........	(4 *e*)	0	0	0,360 ± 0,001
Co^{3+}...............	(2 *a*)	0	0	0
O_I^{2-}................	(4 *c*)	0	1/2	0
O_{II}^{2-}................	(4 *e*)	0	0	0,166 ± 0,004

R = 0,07. Les distances Co – O dans le plan *x*O*y* sont alors de 1,90 Å, celles selon l'axe O*z* de l'ordre de 2,08 Å. La valeur moyenne de la distance Co – O est donc de 1,96 ± 0,02 Å, ce qui conduit formellement, si on attribue à l'ion oxygène un rayon de 1,40 Å ([12]) à un rayon de 0,56 ± 0,02 Å pour l'ion cobalt. Une étude semblable effectuée sur $SrEuCoO_4$ avait mené à un rayon ionique de 0,52 ± 0,02 Å.

Nous avons attribué antérieurement au cobalt +III à spin faible un rayon ionique de 0,50 Å environ ([2]), selon R. D. Shannon et C. T. Prewitt pour une configuration à spin fort le rayon est égal à 0,61 Å ([12]). La valeur intermédiaire observée que nous retrouvons d'ailleurs pour les autres phases $SrTCoO_4$ étudiées semble indiquer que le cobalt +III présent est simultanément à spin faible et à spin fort.

Une étude magnétique et électrique, ainsi qu'une investigation par spectrométrie photoélectronique sont actuellement en cours afin de préciser la nature de la transition spin faible → spin fort dans les diverses phases $SrTCoO_4$ (T = La, Nd, Sm, Eu, Gd).

(*) Séance du 17 mai 1976.

([1]) *Adresse permanente :* Oliver Lodge Laboratory, Department of Physics, University of Liverpool, P.O. Box 147, Liverpool L69 3 BX, Grande-Bretagne.

([2]) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 9, 1974, p. 202.
([3]) Y. P. OUDALOV, A. DAOUDI, J.-C. JOUBERT, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3408.
([4]) A. DAOUDI et G. LE FLEM, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1970, p. 1103.
([5]) A. DAOUDI, G. DEMAZEAU et G. LE FLEM, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 327.
([6]) J. FAVA, Y. P. OUDALOV, J.-M. REAU, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1837.
([7]) J.-C. JOUBERT, A. COLLOMB, D. ELMALAH, G. LE FLEM, A. DAOUDI et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 343.
([8]) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 18, 1976, p. 159.
([9]) G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 2683.
([10]) A. DAOUDI, *Thèse de doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1974.
([11]) G. PÉREZ et M. SAUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3478.
([12]) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 925.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

MÉTALLURGIE. — *Étude dilatométrique sous ultravide de la transformation allotropique du titane et du zirconium de haute pureté.* Note (*) de MM. **Eugène Etchessahar** et **Jean Debuigne**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'analyse dilatométrique sous ultravide est appliquée à l'étude de la transformation allotropique du titane et du zirconium de grande pureté. Nos résultats fournissent une détermination précise de la température de transformation et permettent une séparation des variables réglant la cinétique de cette transformation.

Le titane et le zirconium présentent un caractère commun : une transformation allotropique de la phase hexagonale compacte à la phase de haute température cubique centrée stable jusqu'à la fusion. Cette transformation de phase est sensible aux impuretés contenues

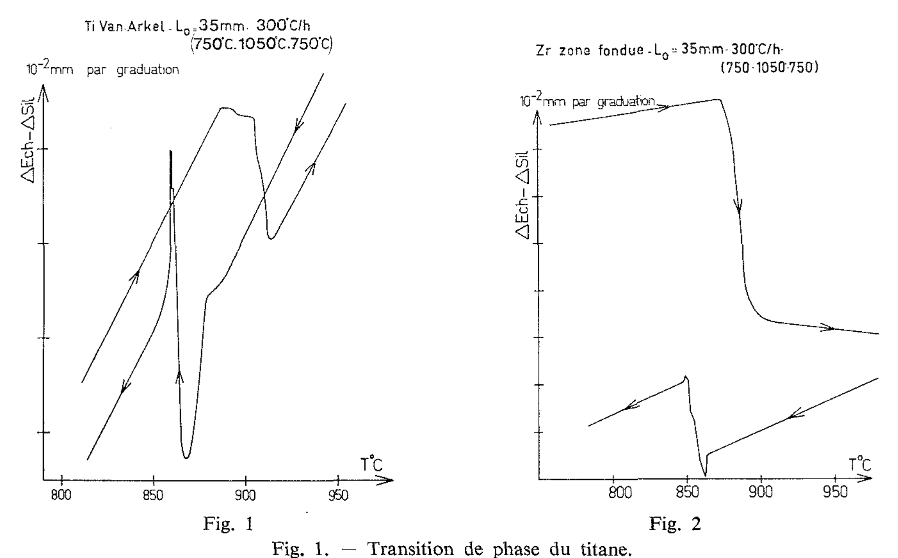


Fig. 1. — Transition de phase du titane.

Fig. 2. — Transition de phase du zirconium.

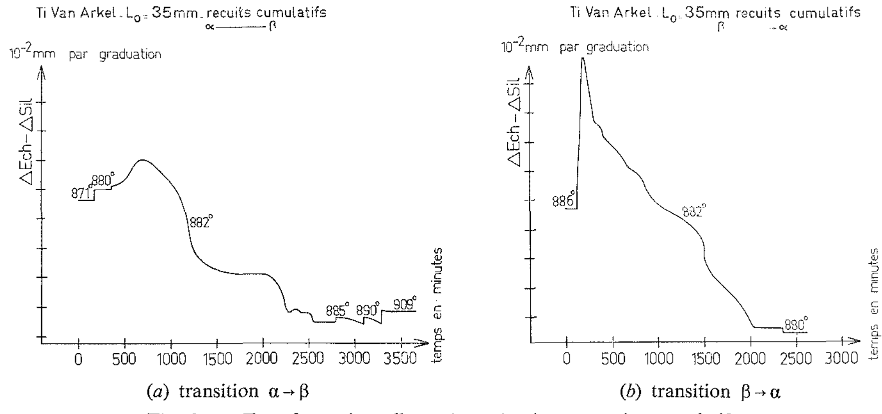
dans ces métaux très réactifs, en particulier vis-à-vis de l'oxygène et de l'azote dont le passage en solution solide élève très rapidement la température de transition.

La détermination de la cinétique de ces transformations nécessite des matériaux de base très purs et des techniques d'ultravide afin de minimiser la contamination. L'étude dilatométrique a été effectuée à l'aide d'un appareil de type direct mis au point au laboratoire (1), il fonctionne sous ultravide (10^{-8} à 10^{-9} Torr) jusqu'à des températures de 1 050 à 1 100°C. Une grande sensibilité, un coefficient d'amplification maximal utilisable de 25 000 fois et une stabilité remarquable de la ligne de base permettent des études de très longue durée en recuits cumulatifs. Nous pouvons donc étudier de manière fine l'évolution des échantillons au niveau de la transition de phase et définir avec précision les températures de transformation. En effet, juspu'à présent, les températures définies

par dilatométrie sont souvent des moyennes entre le début et la fin des phénomènes observés et dépendent étroitement des vitesses de cyclage thermique.

La présente étude a été réalisée d'une part en cycles thermiques à différentes vitesses de chauffe et de refroidissement, d'autre part en recuits cumulatifs. Les matériaux sont du zirconium purifié par fusion de zone (2) et du titane Van Arkel (3), fournis par le C.E.C.M. Vitry.

Cycles thermiques. — Pour le titane, les températures de début de transition au chauffage sont de 882-884-886°C pour des vitesses de variation de température respectives de 50, 150 et 300°C/h. Par contre, la température de début de transformation β→α est



(*a*) transition α→β (*b*) transition β→α

Fig. 3. — Transformation allotropique du titane, recuits cumulatifs.

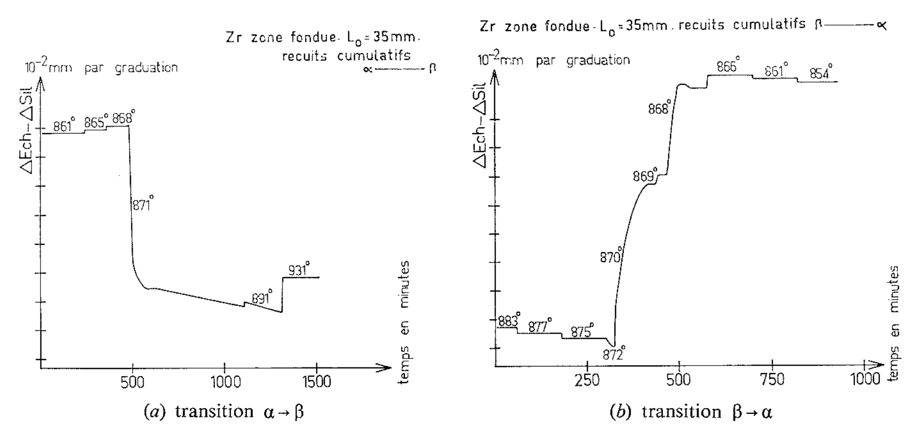
située à 881°C, aux différentes vitesses de refroidissement utilisées. Les amplitudes des variations dimensionnelles à la transition allotropique changent d'un cycle à l'autre dans des proportions de 1 à 5. Les transformations α→β et β→α sont toujours marquées par des phénomènes composés : contraction, dilatation, brusque changement de pente. Un dilatogramme est donné sur la figure 1.

Pour le zirconium, une série de cycles à 300°C/h révèle dans son ensemble de grandes variations d'amplitudes, susceptibles d'atteindre en rapport de 1 à 10. La transformation α→β débute à 874°C et se poursuit jusqu'à 892°C environ; au refroidissement les bornes sont 861 et 849°C. Pour une vitesse de cyclage de 300°C/h, l'étalement est faible, ainsi que l'écart de température séparant le début des transitions. L'examen du dilatogramme en figure 2 révèle certaines anomalies. En effet, la transformation au chauffage est suivie d'une contraction lente, alors que la température de l'éprouvette augmente à 300°C/h. Cette observation peut probablement être rapprochée du fluage anormal du titane pendant sa transformation allotropique (4). Au refroidissement, la transition β→α est marquée par un phénomène composé.

Recuits cumulatifs. — Tant au chauffage qu'au refroidissement, la transformation α⇆β du titane (1) (*fig.* 3) se réalise en isotherme à 882 ± 2°C et est marquée par un phénomène « composé » formé d'une dilatation et d'une contraction lentes. La transformation dure 36 h au chauffage et 28 h au refroidissement.

La transition α→β du zirconium ([1]) (*fig.* 4) est totale en isotherme à une température de 871 ± 2°C. Elle est relativement rapide, d'une durée de 108 mn environ, les trois-quarts de la contraction sont atteints au bout de 20 mn. Le phénomène est suivi d'une contraction en phase β. Cette contraction s'étale considérablement dans le temps. La dilatation provoquée par une augmentation de température montre que cette contraction est indépendante de la transition de phase. Au refroidissement, la transformation débute à 870°C et s'étale sur 4°C; dans cet intervalle, à chaque température correspond un certain taux de transformation. Les cinétiques sont relativement rapides.

L'étude de matériaux moins purs ([1]) montre que l'influence de l'ensemble des impuretés, à comportement global alphagène, se traduit par un relèvement de quelques degrés de la température de transition de phase, avec création d'un domaine biphasé α + β s'étalant sur plusieurs dizaines de degrés. Dans cet intervalle, à chaque température correspond



(*a*) transition α → β (*b*) transition β → α

Fig. 4. — Transformation allotropique du zirconium en recuits cumulatifs

un certain taux de transformation. En particulier, pour la zirconium la température de début de transformation β→α est influencée par la température terminale de recuit effectué en phase β. A des températures terminales relativement basses correspond un phénomène de reversion des courbes dilatométriques.

Notre travail a permis une étude fine de la transformation allotropique du titane et du zirconium, les matériaux utilisés et les conditions expérimentales étant strictement définis. Les résultats tendent, à première vue, à montrer que la transition allotropique α⇄β est un phénomène lent. Cette observation semble être en contradiction avec les résultats d'études de transition de phase α→β effectuées par impulsions thermiques ([5]) de très faible durée; en fait, nous pensons que la cinétique de la transformation et peut-être même son mécanisme sont fonction de la variable dT/dt, c'est-à-dire de la vitesse d'apport d'énergie à l'échantillon. La valeur numérique de la température de la transformation de métaux purs est bien définie et semble dépendre surtout de cette vitesse d'apport ou d'évacuation d'énergie. Il nous apparaît aussi que les résultats obtenus par M. Harmelin et P. Lehr ([6]) sur la transition de phase α→β du titane et du zirconium, étudiée par analyse thermique différentielle, sont liés à la méthode utilisée. L'allure ou plutôt la position

en température des courbes d'ATD nous semble témoigner d'une pollution des échantillons par le support, ce dont pourraient d'ailleurs témoigner les courbes d'ATD en retour, c'est-à-dire relative à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

En conclusion, la mise au point d'un dilatomètre très sensible et stable fonctionnant sous ultravide, nous a permis de mieux définir les températures de transition de phase du titane et du zirconium, tout en séparant les variables dont sont fonctions les cinétiques de transition; une des principales variables est le taux d'impureté des matériaux étudiés. Le mode d'action de ces impuretés sur la « germination » et le développement de la nouvelle phase reste à élucider.

(*) Séance du 17 mai 1976.

(1) E. Etchessahar, *Thèse de Docteur de Spécialité*, Nantes, avril 1975.

(2) J.-P. Langeron, Teneurs en parties par million atomiques : O + N < 16; Hf < 27; autres métalliques < 2.

(3) Bigot, Teneurs en parties par million atomiques : O 100-150; Fe 70-100.

(4) C. Chaix, *Note technique ONERA* n° 1975-1, réf. FR ISSN 0078-3781.

(5) R. Parker, *Trans. A.I.M.E.*, 233, n° 8, 1965, p. 1545-1549.

(6) M. Harmelin et P. Lehr, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1011.

Laboratoire de métallurgie,
I.N.S.A.,
B.P. n° 14 A,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des nappes de liquidus du système ternaire aluminium-zinc-germanium.* Note (*) de MM. **Ezzatollah Tadjbakhche, Jean Saïd, Albert Sebaoun** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Georges Champetier.

Trois nappes de liquidus sont observées. Elles correspondent au germanium pur et à deux solutions solides Al-Zn. Les lignes monovariantes sont tracées et les coordonnées du point eutectique déterminées.

Le système ternaire Al-Zn-Ge n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. Par contre, les équilibres liquide-solide des binaires limites Al-Ge et Zn-Ge sont bien connus [(1) à (4)] : on observe, dans chacun des systèmes, deux branches de liquidus et un eutectique;

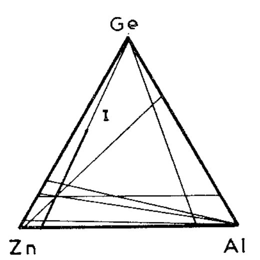


Fig. 1. — Trace des coupes isopléthiques étudiées.

l'aluminium ou le zinc ne sont pas miscibles de façon sensible dans le germanium tandis qu'on observe des solutions solides terminales du côté de l'aluminium ou du zinc. Les équilibres entre phases du système Al-Zn sont beaucoup moins bien déterminés et plusieurs interprétations ont été proposées. Pour certains auteurs [(5) à (10)] une phase γ apparaîtrait, à 443°C, au cours d'une réaction péritectique et le liquidus serait constitué de trois branches correspondant aux phases terminales α, riche en aluminium, β, riche en zinc et à la phase intermédiaire à fusion congruente γ. Pour les autres [(11) à (14)], on observe une démixtion à l'état solide, avec point critique maximal et le liquidus ne comporte que deux branches.

Nous avons entrepris l'étude du ternaire Al-Zn-Ge dans l'espoir d'apporter une contribution à la connaissance des équilibres à l'état solide du système aluminium-zinc.

Les mesures sont effectuées par analyse thermique directe à l'échauffement ou au refroidissement, de mélanges situés sur des coupes isopléthiques convenablement choisies. Sept coupes ont été étudiées (*fig.* 1), pour lesquelles les pourcentages pondéraux en aluminium et en germanium sont liés par une relation linéaire.

Les alliages sont préparés par fusion directe des métaux (pureté 99,999 % pour Al, Zn et Ge). Ils sont fondus et homogénéisés à température inférieure à 800°C, sous atmosphère d'argon, dans un creuset en graphite. Après refroidissement, l'échantillon est usiné sous la forme d'un cylindre de 10 mm de diamètre et 30 mm de hauteur percé d'un trou borgne axial destiné au passage de la gaine de thermocouple.

L'analyse thermique est effectuée dans un creuset de mullite. L'interprétation des courbes est difficile. On observe, suivant la composition de l'échantillon :

— un palier eutectoïde à 275°C;

— un palier eutectique à 352°C;

— un accident thermique correspondant au début d'une double cristallisation;

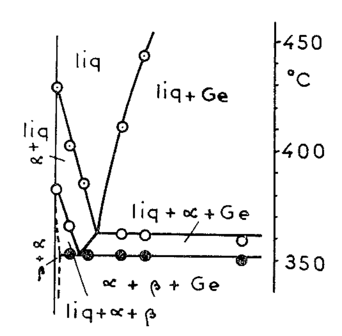


Fig. 2. — Coupe isopléthique I.

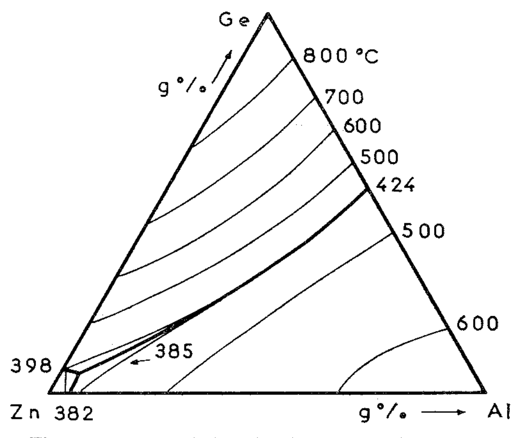


Fig. 3. — Nappes de liquidus du système Al-Zn-Ge.

— une fin de fusion bien définie et reproductible en température;

— plusieurs accidents thermiques, le plus souvent peu nets et mal définis en température et correspondant aux changements de phase à l'état solide.

La figure 2 montre, à titre d'exemple, la coupe du diagramme suivant la section I entre 350 et 450°C.

La figure 3 rassemble les résultats relatifs au liquidus du système. On observe trois nappes relatives, respectivement au germanium et aux solutions solides α et β. Des sections isothermes du liquidus sont tracées pour les températures 385, 400, 500, 600, 700 et 800°C.

Les points caractéristiques du ternaire ont pour coordonnées :

TABLEAU

Composition pondérale			Température	Phases solides
g (%) Al	g (%) Ge	g (%) Zn	(°C)	en équilibre
0	0	100	419	Zn
0	100	0	958	Ge
100	0	0	660	Al
5	0	95	382	Eutectique Al + Zn
0	6	94	398	Eutectique Zn + Ge
47	53	0	424	Eutectique Al + Ge
4	5	91	352	Eutectique Al + Zn + Ge

Aucun domaine relatif à une phase intermédiaire γ ne se manifeste, ce qui confirme le tracé du diagramme Al-Zn proposé par G. V. Raynor [12] dans lequel on admet l'existence d'une démixtion à l'état solide avec maximum critique et un monotectoïde à 275°C.

(*) Séance du 17 mai 1976.

(1) E. Gehardt, *Z. Metalkunde*, 34, 1942, p. 255.
(2) W. Kroll, *Metall. U. Erz.*, 23, 1926, p. 682.
(3) H. Stohr et W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.*, 241, 1939, p. 305.
(4) C. D. Thurmond, F. Trumbore et M. Kowalchik, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 799.
(5) O. Bauer et O. Vogel, *Intern. J. metallogr.*, 8, 1916, p. 101.
(6) D. Hanson et M. Gayler, *J. Inst. Met. Lond.*, 27, 1922, p. 267.
(7) T. Tanabe, *J. Inst. Met. Lond.*, 32, 1924, p. 415.
(8) T. Isihara, *J. Inst. Met. Lond.*, 33, 1925, p. 73; *Tohuku Univ.*, 13, 1925, p. 427 et 15, 1926, p. 209.
(9) A. A. Presnyakov, Y. U. A. Gorban et V. V. Chervyakova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 35, n° 6, 1961, p. 1289.
(10) R. P. Wahi et T. R. Anantharaman, *Trans. Indian. Inst. Metals*, 24, 1971, p. 61.
(11) M. L. V. Gayler et E. G. Sutherland, *J. Inst. Metals*, 63, 1938, p. 387.
(12) G. V. Raynor, *The Institute of Metals*, 1, London, 1944.
(13) K. B. Rundman et J. E. Hilliard, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 1025.
(14) E. Schmid et G. Wassermann, *Z. F. Metalk*, 16, 1934, p. 145.

Laboratoire de Physicochimie minérale II
associé au C.N.R.S. n° 116,
Université Claude-Bernard - Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de l'oxotétrafluorobromate de potassium* $KBrOF_4$.
Note de MM. **Roland Bougon, Tue Bui Huy**, M[me] **Pierrette Charpin** et M. **Georges Tantot**, présentée par M. Paul Laffitte.

La fluoration du bromate de potassium dans le pentafluorure de brome qui est décrite permet de préparer l'oxotétrafluorobromate de potassium $KBrOF_4$. Le spectre vibrationnel de l'ion $BrOF_4^-$ est donné ainsi que le diagramme de diffraction X de $KBrOF_4$ polycristallin. Le nouveau complexe préparé peut être considéré comme le sel de potassium du monoxytrifluorure de brome $BrOF_3$ encore inconnu.

Le dioxodifluorobromate de potassium $KBrO_2F_2$ dont la mise en évidence a été rapportée dans une Note précédente (1) était obtenu par réaction de $KBrO_3$ avec BrF_5.

Une étude plus approfondie de cette réaction a montré que la fluoration du bromate pouvait se poursuivre pour donner un nouveau complexe analysé comme étant l'oxotétrafluorobromate de potassium $KBrOF_4$. On a remarqué par ailleurs que dans des conditions de fluoration plus poussées ce dernier composé est transformé en hexafluorobromate $KBrF_6$ déjà connu (2).

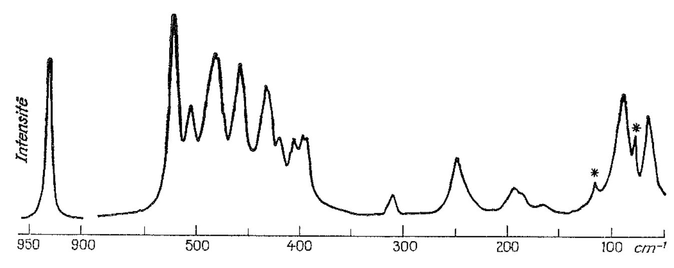


Fig. 1. — Spectre de diffusion Raman de $KBrOF_4$.

1. Partie expérimentale. — Les produits et matériels utilisés ont été décrits précédemment (1); les seules variantes apportées ont trait, d'une part aux spectres infrarouges qui sont réalisés avec des disques de AgBr au lieu de AgCl, et d'autre part à l'utilisation de fluor conjointement à celle de BrF_5 pour la synthèse du complexe. De plus le réacteur utilisé est en « monel » au lieu d'être en « KelF ». Comme il était mentionné dans la Note précédente (1), la nature du produit formé par réaction de BrF_5 avec $KBrO_3$ dépend dans une large mesure du rapport $BrF_5/KBrO_3$ utilisé.

Ceci s'explique par la formation de BrF_3 qui à concentration importante dans le milieu réactionnel peut réagir avec le bromate ou $KBrO_2F_2$ déjà formé pour donner le tétrafluorobromate $KBrF_4$. Pour éviter ces réactions parasites, la proportion de BrF_5 a été augmentée et du fluor a été introduit dans le milieu réactionnel.

Dans une préparation type, 1 g de $KBrO_3$ finement broyé est mis en contact avec 15 g de BrF_5 et 0,5 g de fluor introduits par condensation dans le réacteur refroidi à l'azote liquide. Compte tenu du volume laissé disponible dans le réacteur (44 ml) et de la température de réaction (80°C) la pression initiale du fluor calculée en ne tenant pas compte de sa solubilité dans BrF_5 est de 8,7 bar. Le reflux du BrF_5 est assuré par refroidissement de la partie supérieure du réacteur par un jet d'air comprimé. Après 16 h de contact, BrF_5 et

l'oxygène formé sont évacués par détentes suivies d'un pompage de 7 h à la température ambiante. Le produit solide blanc résiduel, très sensible à l'humidité est transféré en boîte à gants en atmosphère sèche.

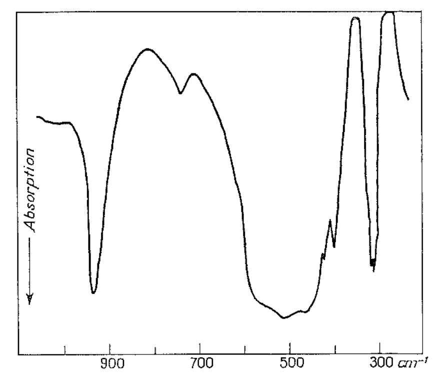


Fig. 2. — Spectre d'absorption infrarouge de $KBrOF_4$.

2. Résultats. — Le produit préparé est stable jusqu'aux environs de 185°C.

L'analyse chimique après sa mise en solution donne les résultats suivants exprimés en pourcentages massiques : (les valeurs entre parenthèses sont calculées pour la formule $KBrOF_4$) K : 21,4 (18,5); Br : 38,1 (37,9); F : 33,2 (36); O (obtenu par différence) : 7,3 (7,6). Concernant le diagramme de diffraction X de $KBrOF_4$, une maille

Tableau I

Diagramme de diffraction X *de* $KBrOF_4$

d_{obs} (Å)	Intensité	h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	Intensité	h k l	d_{calc} (Å)
7,07........	mf	2 0 0	7,031	2,233.......	mf	3 1 6	2,233
5,17........	m	2 0 2	5,207	2,174.......	mf	5 4 1	2,174
4,48........	m	3 0 1	4,487	2,038.......	f	5 3 4	2,047
3,847.......	F	0 0 4	3,862			3 3 6	2,037
		3 1 2	3,857	2,002.......	mf	3 0 7	2,002
3,490.......	m	4 0 0	3,518	1,971.......	f	7 1 0	1,989
3,046.......	F	3 3 2	3,047			6 4 0	1,950
		2 2 4	3,056	1,912.......	ff	7 2 1	1,917
2,900.......	mf	3 1 4	2,921	1,886.......	f	5 1 6	1,885
		4 2 2	2,914	1,811.......	f	7 2 3	1,809
2,851.......	mf	4 1 3	2,846	1,789.......	mf	5 4 5	1,792
2,748.......	f	5 1 0	2,758			6 5 1	1,788
2,502.......	f	3 3 4	2,518	1,741.......	f	6 4 4	1,742
		1 1 6	2,500			4 3 7	1,740
2,415.......	f	3 2 5	2,426			6 0 6	1,736
		2 0 6	2,424	1,699.......	mf	8 2 0	1,705
		5 3 0	2,412			6 5 3	1,700
2,290.......	f	4 1 5	2,294			4 0 8	1,697
		2 2 6	2,292				

quadratique de paramètres $a = 9,96 \pm 0,03$ Å, $c = 7,73 \pm 0,02$ Å rend compte des premières raies observées à l'exception des raies à $d = 2,851$ et 2,174 Å. Celle-ci obligent à considérer une maille multiple centrée $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, $2c$ $(h+k+l = 2n)$ dans laquelle elles se trouvent indexées respectivement 413 et 541. Un affinement des paramètres de maille conduit aux valeurs suivantes :

$$a = 14,06 \pm 0,03\,\text{Å}, \qquad c = 15,50 \pm 0,03\,\text{Å}, \qquad V = 3\,064\,\text{Å}^3.$$

Il est logique de penser que le volume important de cette maille traduit un ordre élevé de l'arrangement des ions $BrOF_4^-$ dans le réseau.

TABLEAU II

Spectre vibrationnel de $KBrOF_4$ *: fréquences* ([a]) *observées et leur attribution*

Fréquence (cm⁻¹) Infrarouge ([c])	Fréquence (cm⁻¹) Raman	Attribution ([b]) des vibrations internes (groupe C_{4v})	Type de vibration
–	66	–	Réseau
–	90	–	Réseau
–	167	ν_9 (*e*)	δ_{as} (BrF_4) dans le plan
–	194		
–	236 eplt	ν_5 (b_1)	δ_{as} (BrF_4) hors du plan
–	248	ν_6 (b_2)	δ_s (BrF_4) dans le plan
310..........	312	ν_3 (a_1)	δ_s (BrF_4) hors du plan
398..........	398	ν_8 (*e*)	δ (FBrO)
–	407		
420 eplt......	421		
–	434		
460 eplt......	459	ν_4 (b_1)	ν_s (BrF_4) en opposition de phase
505 (large)...	483	ν_7 (*e*)	ν_{as} (BrF_4)
	506		
	525	ν_2 (a_1)	ν_s (BrF_4) en phase
932..........	932	ν_1 (a_1)	ν (BrO)

([a]) Les fréquences relevées sont exprimées en cm⁻¹ et sont limitées aux modes de réseau et aux modes internes fondamentaux.

([b]) *Voir* remarques dans le texte.

([c]) Zone des basses fréquences limitée par la transmission de AgBr.

Les spectres Raman et infrarouge sont donnés respectivement dans les figures 1 et 2 et les fréquences correspondantes dans le tableau II. L'attribution a été faite en considérant les valeurs des fréquences obtenues pour les ions BrF_4^- ([3]), ClF_4^- ([4]) et $ClOF_4^-$ ([5]) et les molécules BrF_5 ([6]), ClF_5 ([6]), XeF_4 [([7]), ([8])] et $XeOF_4$ ([6]). Pour la commodité de la description des modes de vibration, l'approximation simplificatrice d'une symétrie C_{4v} de l'ion $BrOF_4^-$ a été faite, mais d'après le spectre Raman qui comporte plus de 9 raies, la symétrie réelle (déformation ou effet de site) est certainement inférieure. On note ainsi que les dégénérescences sont toutes levées et l'apparition dans le spectre infrarouge de la vibration ν_4 (b_1), normalement inactive pour la symétrie C_{4v}. Par ailleurs il faut invoquer un couplage dynamique pour rendre compte des 4 raies Raman attribuées à ν_8 (*e*).

Finalement il est intéressant de remarquer que le nouveau complexe décrit sommairement dans cette Note est, en fait, le sel de potassium de l'acide de Lewis $BrOF_3$. Cette molécule qui n'a pas encore été isolée en quantité pondérable [(9), (10)] sera peut-être obtenue par déplacement du sel par un acide plus fort ou par décomposition thermique.

(*) Séance du 17 mai 1976.

(1) G. Tantot et R. Bougon, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 271.
(2) E. D. Whitney, R. O. Mac Laren, C. E. Fogle et T. J. Hurley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2583.
(3) K. O. Christe et C. J. Schack, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 1852.
(4) K. O. Christe et W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 374, 1970, p. 306.
(5) K. O. Christe et E. C. Curtis, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 2209.
(6) G. M. Begun, W. H. Fletcher et D. F. Smith, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2236.
(7) H. H. Claassen, C. L. Chernick et J. G. Malm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1927.
(8) B. Weinstock, E. E. Weaver et C. P. Knop, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 2189.
(9) O. Ruff et A. Menzel, *Z. Anorg. Chem.*, 183, 1929, p. 214.
(10) A. P. Irsa et L. Friedman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, 1958, p. 77.

C.E.A., Division de Chimie,
Département de Génie isotopique,
B.P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Évolution en milieu magnésien de l'énolisation et de la duplication de la méthylbenzylcétone.* Note (*) de M. **René Meyer** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude de la duplication de la méthylbenzylcétone en milieu magnésien a montré :

— La présence d'un seul cétol de duplication $PhCH_2-CO-CH_2-COH(CH_3)-CH_2Ph$ **3** en accord avec les résultats antérieurs de travaux analogues sur les méthylcétones aliphatiques.

— L'existence de l'énolate $PhCH=C(OMgCl)-CH_3$ **2** correspondant à l'arrachement d'un proton méthylénique. Ce dérivé ne conduit pas au cétol attendu

$$CH_3-CO-CH(Ph)-COH(CH_3)-CH_2-Ph\ \mathbf{4}.$$

— L'évolution lente du milieu réactionnel avec disparition de l'énolate **2** et formation en quantité équivalente de cétol **3**, même en l'absence de méthylbenzylcétone.

INTRODUCTION. — La régiosélectivité de l'énolisation de cétones ayant des protons en α de part et d'autre du groupe carbonyle présente un intérêt certain du point de vue synthétique.

Les méthylcétones du type RCH_2COCH_3 peuvent *a priori* donner les deux énolates **1** et **2** et se condenser sur des composés carbonylés, cétones ou aldéhydes, pour conduire aux cétols **3** et **4**.

R O⊖ 1 R O⊖ 2 R O⊖

R O 3 OH R'' R' R O 4 OH R'' R'

— Par NaH ou KH, House et coll. (1) ont obtenu de façon régiosélective l'énolate de type **2** à plus de 90 % quand R = Ph.

— En utilisant le diisopropylamidure de lithium Gaudemar (2) a obtenu le β-cétol de duplication de la méthylbenzylcétone de type **3** (R = R' = Ph, R'' = Me).

Nous rapportons ici le comportement de cette même cétone en présence de chlorure d'isopropylmagnésium (3).

RÉSULTATS. — L'expérience est conduite de la façon suivante :

On introduit goutte à goutte la quantité voulue de méthylbenzylcétone, dissoute dans son poids de THF, dans une solution tétrahydrofurannique de *i*-PrMgCl à la concentration de 1 mole/l.

a. Au temps t_0 on isole après hydrolyse acide :

— comme dans le cas des méthylcétones aliphatiques [(4), (5), (6)] un seul cétol **3** correspondant à la condensation de l'énolate **1** avec la cétone (Rdt 56 %), dont les caractéristiques spectrales RMN, infrarouges et ultraviolettes sont en bon accord avec la structure proposée;

– 20 % d'alcool tertiaire (la réduction étant négligeable);

– 24 % de méthylbenzylcétone.

b. L'hydrolyse à D_2O, DCl du même milieu réactionnel, au temps t_0, montre que la cétone récupérée est monodeutériée à plus de 90 % sur le groupe méthylène [7]. Ces 24 % de cétone étaient donc sous forme d'énolate **2** avant hydrolyse (R = Ph). Celui-ci s'accumule sans conduire au cétol **4** (R = R′ = Ph, R″ = Me).

TABLEAU I

Évolution de la composition du milieu réactionnel en fonction du temps pour un rapport cétone/réactif de Grignard = 1. Composition déterminée après hydrolyse [a]

Composés obtenus	t_0 [b] (%)	1 h 30 mn (%)	24 h (%)
$Ph-CH_2-CO-CH_3$ provenant de l'énolate **2**....	24	12	0
$PhCH_2-CO-CH_2-COH(CH_3)-CH_2-Ph$......	56	68	78
$PhCH_2COH(i Pr)-CH_3$ **5**.....................	20	20	22

[a] Les pourcentages déterminés par RMN (précision ± 5 %) sont ramenés à une mole de cétone de départ; [b] le moment t_0 où la dernière goutte est introduite est pris comme origine de temps.

Cependant il peut réagir dans certaines conditions sur l'éthanal [8] pour conduire aux composés **7** et **8** par l'intermédiaire du cétolate mixte **6**.

c. L'évolution en fonction du temps montre que :

– il n'apparaît pas de produits nouveaux autres que ceux obtenus au temps zéro, en particulier pas de cétol **4**;

– la méthylbenzylcétone sous forme d'énolate **2** avant hydrolyse disparaît tandis qu'apparaît une quantité équivalente de cétol **3**;

– la quantité d'alcool reste constante.

DISCUSSION. — En l'absence de méthylbenzylcétone dans le milieu réactionnel la transformation de l'énolate **2** en cétol **4** serait déjà étonnante. L'évolution observée est plus surprenante encore : l'énolate **2** conduit quantitativement (à la précision des mesures) au cétol **3**. Ceci nécessite d'une part le passage de l'énolate **2** à l'énolate **1**, d'autre part la génération de cétone libre. Ce passage de l'énolate **2** à l'énolate **1** peut se concevoir selon la réaction (A)

$$\text{(A)} \qquad \text{énolate } \mathbf{2} \underset{\text{Me}-\text{CO}-\text{benzyle}}{\overset{\text{traces}}{\rightleftharpoons}} \text{énolate } \mathbf{1}$$

un équilibre de ce type a été mis en évidence pour la méthyl-2 cyclohexanone tant en milieu basique (9) qu'en milieu magnésien (10).

Trois expériences viennent corroborer notre hypothèse.

TABLEAU II

N° expérience	Cétone/RMgX	Sens d'introduction des réactifs
I.	0,5 à 0,9	La cétone dans RMgX
II.	2	La cétone dans RMgX
III.	1	Le réactif de Grignard dans la cétone

— Dans l'expérience I où la cétone est toujours en défaut par rapport au réactif de Grignard on n'observe aucune évolution au cours du temps car il n'y a pas de traces de cétone permettant de déplacer l'équilibre (A).

— Dans l'expérience II au contraire l'excès de cétone favorise cette équilibration et réagit immédiatement sur l'énolate **1** ainsi formé pour conduire au cétol **3**. En fin d'introduction il n'y a plus d'énolate **2** et aucune évolution ultérieure ne se produit.

— Dans l'expérience III, comme nous sommes toujours en présence d'un excès de cétone durant toute l'introduction, nous observons des résultats analogues à ceux obtenus en II, à savoir pas d'énolate **2** et pas d'évolution.

Cependant si les cétols de duplication résultent effectivement de la condensation d'une mole de cétone avec une mole d'énolate magnésien, des traces de cétone « libre » dans le milieu réactionnel sont insuffisantes pour conduire de l'énolate **1** au cétol **3**.

Or nous avons montré qu'au temps t_0 (tableau I) les 24 % de cétone récupérée sont sous forme d'énolate **2** à plus de 90 %. Il ne peut donc y avoir au maximum que 2 à 3 % de cétone « libre ». Une hypothèse vraisemblable consiste à envisager un deuxième équilibre (B) qui, à partir de l'énolate **2** et par échange métal hydrogène, libère de la cétone

$$\text{(B) énolate } \mathbf{2} + \text{cétolate } \mathbf{3} \rightleftharpoons \text{cétolate } \mathbf{3} \text{ énolisé} + \text{cétone.}$$

Cette réaction est justifiée par le fait que le cétol de duplication obtenu après hydrolyse à l'eau lourde est effectivement deutérié alors qu'il ne l'est pas dans les expériences II et III où l'excès de cétone est suffisant pour équilibrer les deux énolates sans nécessiter l'intervention de l'équilibre (B).

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall et N. P. Peet, *J. Org. Chem.*, 38, n° 3, (1973), p. 514; H. O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.*, 28, n° 12, 1963, p. 3362; H. O. House, D. S. Crumrine et A. Y. Teranishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, n° 10, 1973, p. 3310.

(2) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 961.

(3) R. Meyer, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 1971.

(4) D. Ivanoff, A. Ivanoff et D. Spassov, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1935, p. 1435.

(5) J. E. Dubois, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1018.

(6) J. E. Dubois et M. Chastrette, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2229.

(7) Nous avons vérifié que la méthylbenzylcétone traitée dans les mêmes conditions ne se deutère pas

(8) Le diol **7** a été obtenu, lors de l'addition d'un mélange méthylbenzylcétone-éthanal sur le réactif de Grignard, vraisemblablement par action d'un excès de magnésien sur le cétolate intermédiaire **6**; le composé **8** a été isolé en très faible quantité lorsqu'on ajoute au temps t_0 une quantité équivalente d'éthanal au mélange équimoléculaire de cétone et de réactif de Grignard.

(9) H. O. House, W. L. Roelofs et B. M. Trost, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 646.

(10) J. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4015.

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
ER 13 *du C.N.R.S.,*
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'influence de la température sur la cinétique de relaxation des produits bitumineux.* Note (*) de M. **Roger Dron**, présentée par M. Georges Champetier.

La relaxation des contraintes de compression au sein de produits bitumineux de type sol et de type gel obéit à des lois qui présentent une analogie étroite avec celles de la cinétique chimique, ce qui justifie une extension des notions d'ordre et d'énergie d'activation.

Nous avons montré (1) que les propriétés rhéologiques des produits bitumineux dépendent de leur teneur en asphtalènes et de la nature de ces derniers. Nous indiquions dans la même Note que l'on peut dans un bitume substituer le tétrahydronaphtalène (tétraline) aux maltènes en conservant le type de comportement du produit d'origine.

La viscosité du bitume diminue beaucoup par augmentation de la température (effet dit de susceptibilité thermique) et si les viscosimètres classiques permettent de la déterminer sans grande difficulté au-dessus de 50°C (2), ils conduisent à des mesures très incertaines au voisinage de la température ambiante qui correspond aux conditions d'emploi, de telle sorte qu'il est difficile de faire une étude rhéologique précise (3).

Compte tenu de ce fait, nous avons eu l'idée d'aborder ce problème par analyse de la relation contrainte-temps enregistrée au cours d'un essai de compression simple à vitesse constante, suivi d'un essai de relaxation. Nous nous sommes heurtés à la difficulté d'obtenir au moyen d'un système à vis une vitesse très faible absolument régulière. Cette condition est impérative car les forces de viscosité étant fonction de la vitesse, toute fluctuation se répercute sur le tracé des courbes. Une vitesse stabilisée, de l'ordre de 1 mm/mn, compatible avec les mesures au voisinage de la température ambiante, a pu être obtenue avec le montage suivant :

APPAREILLAGE. — Une éprouvette cylindrique de bitume est placée entre un support mobile et un disque fixe de même section (2 cm^2). Le mouvement du support est obtenu au moyen d'un dispositif hydraulique à mercure dans le circuit duquel on a inséré un tube capillaire calibré qui fixe le débit et par suite la vitesse de montée du piston. La section du réservoir de mercure est choisie suffisamment grande pour que la variation de niveau au cours d'un essai soit insensible.

L'ensemble support, éprouvette, disque est immergé dans une solution de NaCl de même densité que le bitume, afin d'éviter que le produit ne s'écoule sous son propre poids.

Le disque fixe est relié de façon rigide à un capteur de force au moyen d'une tige de faible diamètre, afin de minimiser la correction de poussée d'Archimède, laquelle est proportionnelle au déplacement. Le signal du capteur est amplifié et enregistré.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Un bitume de distillation directe et un bitume soufflé sont soumis au fractionnement classique par insolubilisation des asphaltènes dans l'heptane.

On dissout ensuite ces asphaltènes dans la tétraline au voisinage de sa température d'ébullition, à raison de 60 % pour ceux provenant du bitume de distillation directe

(mélange A) d'une part, et de 25 % pour ceux provenant du bitume soufflé (mélange B) d'autre part, de telle façon que les viscosités soient du même ordre.

On laisse refroidir ces mélanges et on les conserve pendant une semaine. Le mélange A prend dès qu'il est refroidi une consistance sirupeuse qui n'évolue pas, tandis que le mélange B, d'abord sirupeux, acquiert avec le temps l'aspect d'un gel.

Entre le support d'éprouvette et le disque, préalablement traités par une solution de savon pour assurer un mouillage satisfaisant, on place une masse de 6 g de produit à essayer, qui acquiert spontanément en une heure environ, sous l'effet des forces inter-

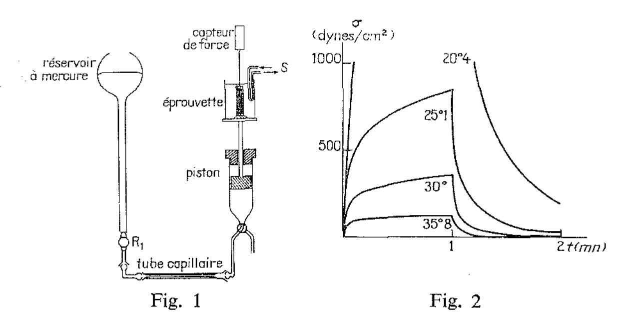


Fig. 1. — Dispositif hydraulique de compression.

Fig. 2. — Courbes de compression, relaxation du mélange A.

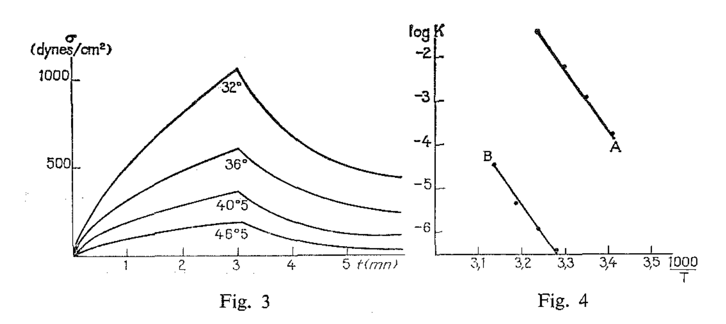


Fig. 3. — Courbes de compression, relaxation du mélange B.

Fig. 4. — Variation de log K en fonction de l'inverse de la température absolue.

faciales, une symétrie de révolution. On abaisse ensuite progressivement le support de façon à obtenir une forme cylindrique et on ne commence l'essai que lorsque les contraintes résiduelles ont disparu.

Le support est mis en mouvement pendant 1 mn par ouverture du robinet R_1 situé en amont du capillaire, puis arrêté. La force mesurée par le capteur est enregistrée successivement pendant les phases de compression et de relaxation jusqu'à ce qu'elle soit devenue pratiquement nulle.

On peut faire varier la température de l'essai grâce à un petit serpentin S relié à un thermostat. La température du vase d'essai se stabilise et est déterminée au moyen d'un thermomètre de précision. La même éprouvette est utilisée pour les essais à différentes

températures, sa longueur étant ramenée à la valeur initiale après chaque essai, ceci pour éviter l'intervention du facteur géométrique.

Les déterminations ont été faites pour chacun des deux mélanges à quatre températures différentes comprises entre 20 et 46°C.

Les courbes obtenues pour chacune des deux séries sont représentées respectivement sur les figures 2 et 3.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Nous nous limiterons ici à l'exploitation des courbes de relaxation, simplifiée par rapport à celle des courbes de compression par le fait que l'éprouvette ne se déforme pas au cours de l'essai.

Nous nous sommes rendu compte que les courbes expérimentales peuvent être ajustées de façon très précise sur des équations qui évoquent de façon frappante celles de la cinétique chimique. Ces équations sont :

— *dans le cas du mélange* A :

$$\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma_0} = K_1 t,$$

— *dans le cas du mélange* B :

$$\frac{1}{\sigma^2} - \frac{1}{\sigma_0^2} = K_2 t,$$

K_1 et K_2 sont des constantes pour une température déterminée. Par différenciation de ces expressions, on obtient :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = K_1 \sigma^2$$

et

$$-\frac{d\sigma}{dt} = K_2 \sigma^3,$$

les exposants 2 et 3 jouant le même rôle que l'ordre de réaction en cinétique chimique, tandis que K_1 et K_2 sont des constantes analogues aux constantes de vitesse.

On peut remarquer que pour un corps de Maxwell, c'est-à-dire présentant une élasticité au sens de Hooke et une viscosité newtonienne ([4]), ([5]), on aurait

$$-\frac{d\sigma}{dt} = K_0 \sigma,$$

expression d'ordre 1 par rapport à σ et dans laquelle la constante de vitesse K_0 est égale au rapport G/η qui n'est autre que l'inverse du temps de relaxation.

L'étude de la variation de K avec la température permet d'introduire de façon tout à fait naturelle la notion d'énergie d'activation, telle que

$$\frac{d \ln K}{d 1/T} = -\frac{E}{R}.$$

Si l'on porte les valeurs expérimentales de K sur un diagramme d'Arrhenius, les points s'alignent de façon satisfaisante suivant deux droites pratiquement parallèles (*fig.* 4) dont la pente correspond à une énergie d'activation égale à 64 kcal/mole.

CONCLUSION. — Les équations reliant le temps à la contrainte résiduelle dans un produit bitumineux en cours de relaxation présentent avec les lois de la cinétique chimique une analogie formelle qui peut justifier une extension des notions d'ordre, de constante de vitesse et d'énergie d'activation.

Les ordres 1, 2 et 3 qui caractérisent la relaxation de substances présentant des comportements rhéologiques différents sont vraisemblablement en relation avec leur structure physique et les modes d'interaction de leurs divers constituants. On peut donc rechercher, suivant la méthodologie qui permet d'atteindre les mécanismes des réactions chimiques, quels sont les modèles structuraux qui rendent compte de l'ordre expérimental.

L'énergie d'activation constitue une donnée complémentaire utile puisqu'elle chiffre le niveau des barrières de potentiel qui s'opposent au réarrangement mutuel des éléments structuraux. Il est intéressant de comparer la valeur trouvée (64 kcal/mole) au résultat obtenu par E. Keith Ensley [6] qui a étudié par microcalorimétrie, dans un domaine de température toutefois nettement plus élevé (140 à 160°C), la réassociation moléculaire du bitume préalablement fondu à 200°C, puis trempé. Les énergies d'activation sont dans ce cas de l'ordre de 10 à 14 kcal/mole, ce qui semble indiquer que les deux phénomènes ne procèdent pas du même type d'action élémentaire.

(*) Séance du 24 mai 1976.

(1) M. BESTOUGEFF, R. DRON, G. MOREL et I. VOÏNOVITCH, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 41.

(2) M. BESTOUGEFF, R. DRON, G. MOREL et I. VOÏNOVITCH, Communication au 2e Colloque Rilem, Budapest, septembre 1975 (*Bul. Liaison Labo. Ponts et Ch.*, 81, 1976).

(3) CH. GAESTEL, R. SMADJA et K. A. LAMMINAN, *Rev. Gén. des Routes et Aérodromes*, 466, 1971, p. 85.

(4) M. REINER, *Rhéologie théorique*, traduction par J. M. OOTIN, Dunod, Paris, 1955.

(5) J. MAXWELL, *Phil. Mag.*, (4), 35, 129, 185, 1868, p. 96.

(6) F .KEITH ENSLEY, *J. Coll. Interface Science*, 53, n° 3, 1975, p. 452.

Laboratoire central des Ponts-et-Chaussées,
Service de Chimie,
58, Boulevard Lefèbvre,
75732 Paris Cedex 15.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résultats nouveaux en théorie de l'analyse thermique différentielle. Changement de ligne de base.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Kessis**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cas d'un phénomène invariant avec changement de ligne de base, on montre qu'il est possible de construire deux surfaces rectangulaires à partir de la courbe d'analyse thermique différentielle. La composition algébrique de ces deux aires donne un résultat proportionnel à l'effet thermique. La construction est applicable au second de deux pics rapprochés.

En analyse thermique différentielle, l' « aire du pic » est définie par rapport à la ligne de base; elle n'a donc plus de sens si le signal différentiel ne revient pas sur la base originale après le phénomène.

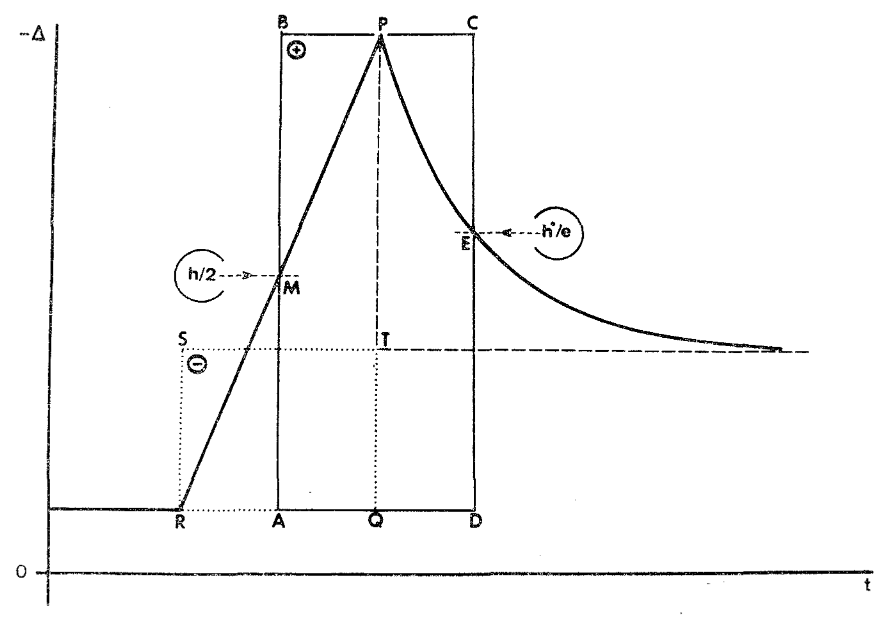


Fig. 1

Il s'agit donc dans ce cas de délimiter une aire proportionnelle à l'effet thermique. Ce problème d'intérêt pratique n'est pas nouveau, et des solutions de deux types ont été avancées [(1) à (5)]. D'une part, la construction d'une *ligne inclinée* reliant les deux bases : d'origine intuitive, elle a été recommandée internationalement (6) « pour sa simplicité ». D'autre part, la *prolongation des deux bases* jusqu'à la verticale du sommet du pic, qui est généralement considérée comme théoriquement plus exacte. Nous avons cependant montré (7) en appliquant une théorie d'échange superficiel (8) au cas fréquent du *phénomène invariant* que cette aire $S_1+S_2^*$ ne donne pas une évaluation correcte de l'effet thermique.

L'information nécessaire à la correction est fournie par l'*écart* des lignes de base sur lequel on construit deux aires rectangulaires S_5 et S_6; la différence de ces aires est le terme correctif.

L'intérêt de cette analyse est de mettre en évidence l'erreur commise dans l'évaluation courante $S_1+S_2^*$. Il semble néanmoins que la construction de quatre surfaces se révèle peu commode pour l'usage courant. Il est par ailleurs souhaitable de s'affranchir de l'évaluation des surfaces irrégulières délimitées par la courbe expérimentale, en les remplaçant par une aire rectangulaire, ce qui revient à mesurer deux longueurs. Nous avons proposé

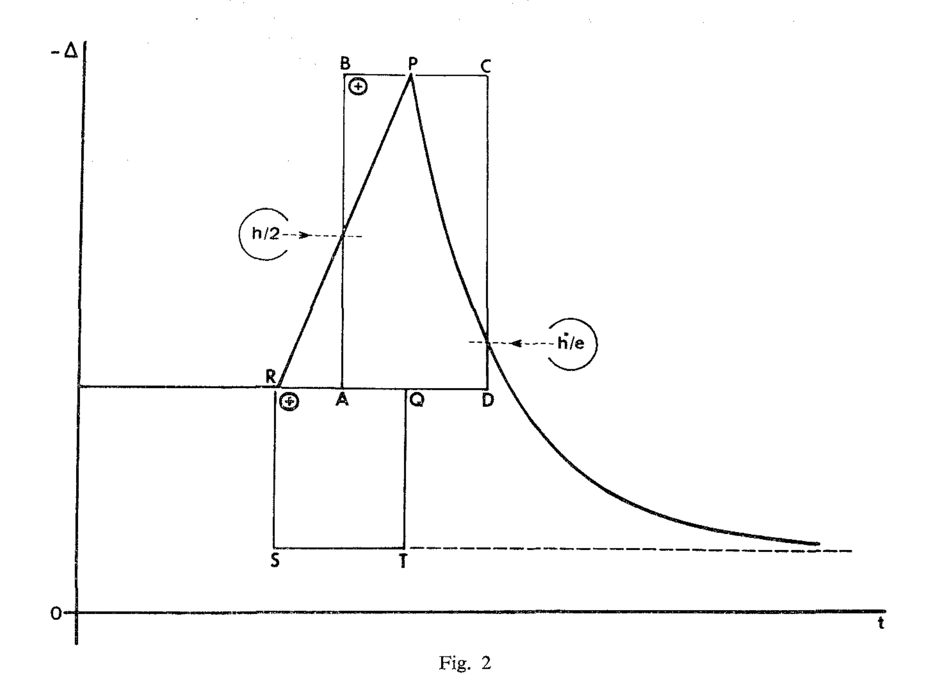


Fig. 2

récemment ([9]) plusieurs constructions de ce type; si la méthode de la largeur de pic — la plus commode — n'est guère adaptable au cas du changement de ligne de base, nous allons voir que la seconde de nos constructions (rectangle S) se prête à une transposition.

Dans le cas fréquent du *phénomène invariant*, auquel nous nous limitons ici, nous avons montré ([7]) que, même s'il y a changement de ligne de base

(1) $$\Delta H/K_1 = a\tau^2/2+a\,\theta_1\,\tau,$$

les valeurs K_1 et θ_1 étant les caractéristiques de la cellule laboratoire *avant* le phénomène. On sait que le changement de ligne de base s'interprète dans notre modèle comme une variation de la constante de temps θ_1, devenant θ_1^* après le phénomène. Il s'agit donc de définir une aire S conforme à la formule (1).

Portons en ordonnée (*fig.* 1) l'opposé du signal différentiel à l'échauffement. Soit M le point situé à mi-hauteur de la montée linéaire, et E le point du retour exponentiel

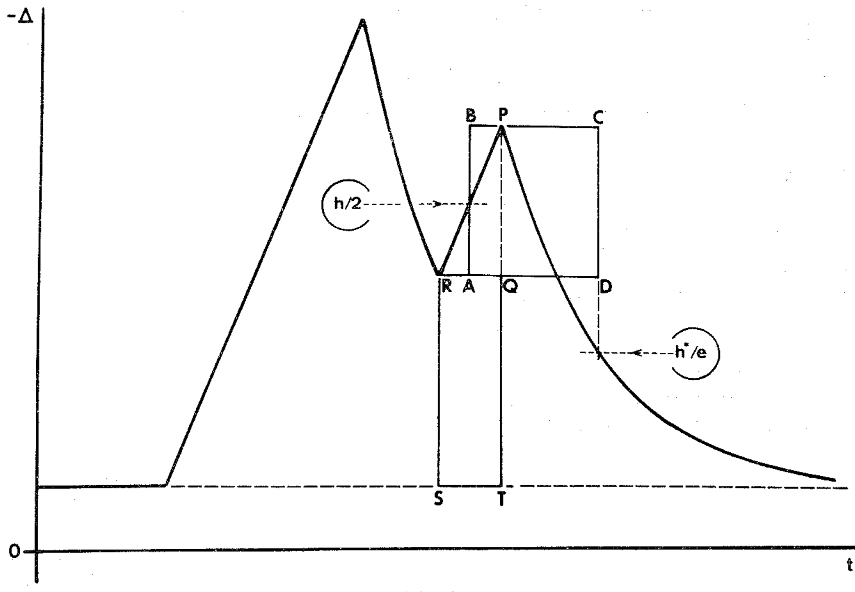


Fig. 3

où la hauteur par rapport à la nouvelle base est divisée par e. Toutes les longueurs et surfaces seront prises *en valeur absolue*. On a

$$PQ = h = a\tau\,; \qquad PT = h^*\,; \qquad AQ = \tau/2\,; \qquad QD = \theta_1^*.$$

On a vu ([7]) que l'écart de ligne de base est

$$RS = a\,|\,\theta_1^* - \theta_1\,|.$$

La figure 1 représente le cas (le plus fréquent) où la ligne de base est plus écartée après le pic. Dans le cas contraire ($\theta_1^* < \theta_1$) (*fig.* 2) les égalités précédentes restent valables. On a donc dans tous les cas

$$\begin{aligned} ABCD &= PQ\,(AQ + QD) = a\tau^2/2 + a\,\theta_1\,\tau, \\ QRST &= QR\,.\,RS = a\tau\,|\,\theta_1^* - \theta_1\,| \\ &= \operatorname{sgn}(\theta_1^* - \theta_1)\,a\,\tau\,(\theta_1^* - \theta_1), \end{aligned}$$

en notant sgn $(\theta_1^* - \theta_1)$ le signe de la différence des constantes de temps.

L'aire S cherchée est alors :

$$\begin{aligned} S &= ABCD - \operatorname{sgn}(\theta_1^* - \theta_1)\,.\,QRST \\ &= a\tau^2/2 + a\,\theta_1\,\tau. \end{aligned}$$

L'aire ABCD a déjà été définie ([9]). Le rectangle QRST est délimité par les deux lignes de base et les verticales de début et de sommet de pic.

On aboutit donc à la *règle pratique* suivante : *l'aire de pic restituée* S est obtenue en composant les surfaces des rectangles ABCD et QRST; l'aire QRST est *ajoutée* ou *retranchée* selon que la hauteur de pic est *augmentée* ou *diminuée* après le phénomène.

C'est ainsi que l'aire pointillée QRST (*fig.* 1) est à soustraire; la figure 2 montre le cas contraire.

Ce procédé nous permet par ailleurs d'achever d'apporter une solution au problème des *pics rapprochés*. Nous pouvons en effet (*fig.* 3) considérer le *second pic* comme partant de la ligne de base RD, et lui appliquer la construction précédente.

Le *premier pic* pourra être évalué à l'aide du « rectangle S/2 » ([9]).

(*) Séance du 31 mai 1976.

([1]) Foldvari-Vogl, *Acta Geol. Acad. Hung.*, 5, 1958, p. 3.
([2]) Berg, *Dokl. Akad. Nauk. U.S.S.R.*, 49, 1945, p. 648.
([3]) MacKenzie-Ritchie, *Journées Cal. An. Th.*, Rennes, 1974, p. 2-46.
([4]) Wilburn, *Ph. D. Thesis*, University of Salford, England, 1973.
([5]) MacKenzie, *Differential Thermal Analysis*, Academy Press, London, 1970.
([6]) *Second International Test Programme*, in McAdie, *Thermal Analysis: Proc. Third I.C.I.A.*, I, Birkhauser Verlag, Basel, 1972, p. 591.
([7]) Kessis, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 265.
([8]) Kessis, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1.
([9]) Kessis, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 981.

Université Paris VII,
O.P.E.,
Tour 13,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies de mélange du diméthoxy-2.2 propane avec différents solvants.* Note (*) de MM. **Roger Meyer, Gérard Giusti,** Mme **Monique Meyer** et M. **Émile-Jean Vincent,** présentée par M. Georges Champetier.

Les enthalpies de mélange du diméthoxy-2.2 propane avec l'heptane, le benzène et le tétrachlorure de carbone ont été mesurées à 298,15 K à l'aide d'un microcalorimètre « Picker ».

1. INTRODUCTION. — Ce travail fait partie d'un programme d'étude que nous avons entrepris récemment sur les interactions moléculaires au sein des mélanges binaires d'acétals (1).

Nous nous sommes intéressés à la mesure des enthalpies d'excès du diméthoxy-2.2 propane avec différents solvants.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les enthalpies de mélange ont été déterminées à 298,15 K à l'aide d'un microcalorimètre dynamique « Picker » à écoulement continu [(2), (3)]. Avant chaque expérience il est nécessaire de nettoyer les deux groupes de pompes et de mesurer avec précision leur débit. La stabilité et la précision des mesures sont conditionnées par la connaissance exacte des débits de réactifs.

TABLEAU I

Valeurs des paramètres de l'équation (1)

Système	A_1	A_2	A_3	m	σ/J.mole^{-1}
Cyclohexane + hexane....	864,6	306,7	77	37	0,8
Tétrachlorure de carbone + benzène............	454,8	- 62,9	20	26	0,3
Benzène + cyclohexane....	3 139,5	194	132	29	1,7
DM.2.2.P + heptane....	2 412	313	109	36	2,7
DM.2.2.P + benzène....	375	−107	− 46	28	0,8
DM.2.2.P + tétrachlorure de carbone...........	−2 162	239	291	23	2,7

Une pression de 1.10^{-3} Torr est maintenue en permanence au sein de l'enceinte calorimétrique afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures.

Avant l'utilisation les réactifs sont filtrés pour éliminer les particules susceptibles de boucher les canalisations puis dégazés soigneusement.

Le signal calorimétrique est enregistré sur une table traçante dont le chariot est accouplé avec la commande des pompes; on détermine ainsi une puissance en fonction des débits des deux réactifs.

Pour vérifier l'exactitude et la précision de nos mesures nous avons déterminé l'enthalpie d'excès des trois mélanges binaires : cyclohexane+hexane, tétrachlorure de carbone+benzène et benzène+cyclohexane, préconisés comme systèmes étalons. Nos résultats consignés dans le tableau I sont en bon accord avec ceux de la littérature [(4), (5), (6)].

Purification des produits. — Le diméthoxy-2.2 propane (DM.2.2.P) (produit « Fluka ») a été porté à reflux durant plusieurs heures en présence de sodium puis a été rectifié deux fois sur sodium avec une colonne à bande tournante. Tous les autres produits sont des échantillons commerciaux pour spectroscopie que nous avons purifiés chimiquement ([7]) selon les méthodes classiques puis rectifiés.

La pureté de chacun des réactifs est supérieure à 99,5 moles %; elle a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse et par analyse cryométrique.

TABLEAU II

Système : diméthoxy-2.2 propane + heptane

x_1	H^E exp/J.mole^{-1}	x_1	H^E exp/J.mole^{-1}
0,20609	367,3	0,53767	603,0
0,22578	393,3	0,55477	602,1
0,24531	419,0	0,57174	599,9
0,26469	444,5	0,58858	597,3
0,28391	469,8	0,60530	592,7
0,30297	489,6	0,62189	586,1
0,32189	509,2	0,63836	576,6
0,34065	525,0	0,65471	567,8
0,35927	539,8	0,67094	556,4
0,37774	553,6	0,68705	546,0
0,39607	568,2	0,70304	530,9
0,41425	576,6	0,71892	517,4
0,43229	584,9	0,73468	501,8
0,45019	591,3	0,75032	486,0
0,46796	596,0	0,76585	468,0
0,48559	600,6	0,78128	450,0
0,50308	601,8	0,79659	430,8
0,52044	602,9	0,81179	408,3

3. RÉSULTATS, DISCUSSION. — Les valeurs expérimentales rassemblées dans les tableaux II, III et IV ont été lissées par une équation de la forme

$$H^E/x_1(1-x_1) = \sum_{i=1}^{n} A_i(1-2x_1)^{i-n}, \tag{1}$$

où x_1 représente la fraction molaire de l'acétal ou du composé cité en premier. Les valeurs des paramètres A_i et des écarts types σ sont regroupées dans le tableau I.

L'écart type est défini par la relation

$$\sigma = (\delta^2/m-n)^{1/2}, \tag{2}$$

où

$$\delta = H^E_{exp} - H^E_{calc}$$

m, nombre de mesures; n, nombre de paramètres dans l'équation (1).

L'examen des résultats montre que les enthalpies d'excès des systèmes binaires diminuent quand on passe de l'heptane au benzène et au tétrachlorure de carbone.

Pour le système DM.2.2.P+heptane les valeurs H^E sont positives et moyennes. La courbe représentant l'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire en acétal est sensiblement symétrique par rapport à $x_1 = 0,5$.

Une étude systématique en cours de réalisation dans notre laboratoire montre que les valeurs de H^E des mélanges binaires acétals+heptane décroissent normalement quand le volume molaire du dérivé oxygéné augmente.

TABLEAU III

Système : diméthoxy-2.2 propane + benzène

x_1	H^E exp/J.mole^{-1}	x_1	H^E exp/J.mole^{-1}
0,06655	26,5	0,41359	94,7
0,09391	35,8	0,43042	94,8
0,10647	40,8	0,46112	94,7
0,14885	54,4	0,4784	94,4
0,1770	62,7	0,53129	91,7
0,20565	69,9	0,56742	86,7
0,23706	77,2	0,62676	79,7
0,26755	82,7	0,64577	77,0
0,28222	85,4	0,70370	67,2
0,31275	88,9	0,78389	51,5
0,32862	90,7	0,82109	40,9
0,34464	91,8	0,86754	31,4
0,37713	93,7	0,91073	21,5
0,39692	94,3		

TABLEAU IV

Sysème : diméthoxy-2.2 propane + CCl_4

x_1	H^E exp/J.mole^{-1}	x_1	H^E exp/J.mole^{-1}
0,13696	−261,0	0,47471	−540,1
0,21321	−369,1	0,49270	−541,5
0,26015	−425,0	0,50942	−540,5
0,30803	−470,5	0,52872	−537,0
0,34048	−494,9	0,54461	−533,2
0,35686	−505,1	0,56239	−528,8
0,37336	−514,3	0,5803	−521,3
0,38997	−521,4	0,65318	−467
0,40837	−528,1	0,82496	−275,9
0,42521	−532,7	0,88476	−182
0,44149	−536,0	0,94859	− 87,3
0,45821	−538,4		

Pour le mélange DM.2.2.P+benzène les enthalpies d'excès sont positives mais très petites.

Ce que l'on mesure expérimentalement c'est la résultante de deux effets principaux antagonistes à savoir la rupture des édifices moléculaires présents au sein des liquides purs et l'édification de nouvelles structures au sein du mélange. Le premier effet est endothermique, le second exothermique.

L'effet endothermique dû aux interactions $\pi \ldots \pi$ du carbure aromatique et aux interactions dipole-dipole de l'acétal est en partie compensé. Cet effet compensateur exothermique doit résulter d'une interaction du type $n \ldots \pi$ entre les électrons libres des atomes d'oxygène et les électrons π du benzène. Ce phénomène est classique, il a été constaté en particulier avec les éthers [(8), (9)].

Les enthalpies de mélange du DM.2.2.P avec le tétrachlorure de carbone sont négatives. Elles traduisent une interaction spécifique entre les atomes de chlore de l'halogénure d'alkyle et les atomes d'oxygène de l'acétal.

Les valeurs de H^E pour ce système sont plus importantes que celles observées avec les éthers aliphatiques (10).

Le pouvoir donneur des acétals comme celui des éthers est fonction simultanément de l'effet inductif et de l'effet stérique engendrés par les substituants.

Une analyse détaillée des résultats sera présentée ultérieurement lorsque l'étude thermodynamique des mélanges binaires d'acétals sera achevée.

(*) Séance du 31 mai 1976.

(1) R. Meyer, G. Giusti, M. Meyer et E. J. Vincent, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 413.
(2) P. Picker, C. Jolicœur et J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 469.
(3) C. Jolicœur, P. Picker et J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 485.
(4) K. N. Marsh, *Int. Data series* (A), 1973, p. 1-3.
(5) G. C. Benson, *Int. Data series* (A), 1974, p. 19-22.
(6) H. Van Ness et H. C. Abott, *Int. Data series* (A), 1974, p. 160-161.
(7) A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, 3e édit., Longmans, London 1959.
(8) J. E. Otterstedt et R. W. Missen, *Chem. Eng. Data*, 11, 1966, p. 360.
(9) H. V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian et R. Hryniewicz, *J. Chim. Phys.*, 1971, p. 922.
(10) L. A. Beath et A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 51.

Faculté des Sciences
et Techniques de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les systèmes binaires : eau-n butanal* (B) *et eau-isobutanal* (I *b*). *Mise en évidence d'un clathrate* I *b*.34 H_2O. Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso**, M[mes] **Claude Caranoni** et **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les diagrammes de phases des sytèmes binaires H_2O-*n* butanal (B) et H_2O-isobutanal (I *b*) sont établis pour la première fois. Aucun clathrate ne se révèle dans le système H_2O-B mais un clathrate de type II : I *b*.34 H_2O est mis en évidence dans le binaire H_2O-I *b*. Il participe à une eutexie à — 126°C et se décompose péritectiquement à — 2,5°C. La très faible solubilité des deux aldéhydes est responsable de monotexies qui associent deux phases liquides et la glace. Les invariants se situent à — 3,5°C dans le cas du butanal et à — 2,5 + ε°C dans celui du méthyl-propanal.

Certains éthers cycliques ([1]) et hétérocycles azotés ([2]) de diamètre de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å ont la propriété de donner des hydrates clathrates de type I et II. En étudiant les systèmes qu'ils forment avec l'eau, nous avons apporté des précisions sur les clathrates d'éthers déjà connus et révélé que les cycloazoles pouvaient également favoriser leur édification. Nous avons, en outre, montré que le type II était parfois lacunaire et correspondait alors à la formule X.34 H_2O au lieu de X.17 H_2O uniformément attribuée jusqu'alors à ces phases. Cette stœchiométrie nouvelle implique l'occupation de la moitié des huit cavités hexakaidécaédriques de la maille cubique F *d* 3 *m* de 17 $Å^3$ engendrée par 136 molécules d'eau ([3]). Les « locataires » les plus volumineux des deux séries : dioxanne$_{1\text{-}4}$, dioxanne$_{1\text{-}3}$ ([4]), isoxazole et isothiazole ([5]) se sont comportés ainsi. Les composés cycliques ne sont pas les seuls générateurs de clathrate, on reconnaissait depuis longtemps cette faculté à des molécules linéaires X peu encombrantes ([6]), mais les diagrammes de phases des systèmes eau-X n'avaient été ébauchés qu'exceptionnellement. C'est dans cette nouvelle voie que nous travaillons. Si l'établissement du diagramme eau-acétone ([7]) a confirmé l'hydrate X.17 H_2O, l'étude récente que nous avons faite avec J. Kaloustian des binaires eau-CH_2Cl_2, eau-$CHCl_3$, eau-CCl_4 a prouvé que ces trois dérivés chlorés du méthane donnent naissance à des combinaisons X.34 H_2O ([8]). Les premiers termes des aldéhydes ont ensuite retenu notre attention ([9]). Nous exposons dans la présente Note les diagrammes de phases des systèmes que l'eau constitue avec le *n*-butanal et avec l'isobutanal qui n'avaient jamais été explorés jusqu'ici.

Les aldéhydes utilisés (produits « Merck ») sont conservés à l'abri de la lumière et de l'air; dès leur préparation les solutions aqueuses sont rapidement amenées à la température de l'azote liquide pour éviter l'auto-oxydation. Les tables de constantes ([10]) mentionnent le point de fusion du butanal normal : −99°C, celui du méthylpropanal n'y figure pas; nous l'avons trouvé à −126°C. La cristallisation des aldéhydes et de leurs solutions aqueuses ne présente pas de difficultés; elle intervient au premier échauffement qui suit la trempe dans l'azote liquide.

L'exploration méthodique des systèmes par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges bien cristallisés de masse constante ([11]) nous a permis d'établir les diagrammes de phases eau-aldéhyde isobutyrique (I *b*) et eau-aldéhyde *n*-butyrique (B) reproduits respectivement figures 1 et 2.

La composition pondérale est portée en abscisses; en ordonnées, l'échelle des températures exprimées en degrés Celsius, a été interrompue entre les phénomènes invariants afin d'en faciliter la lecture.

Système eau-aldéhyde isobutyrique. — Le diagramme (*fig.* 1) démontre l'existence d'une phase intermédiaire stœchiométrique dont la formule X.34 H_2O est déduite de l'exploitation calorimétrique des deux invariants auxquels elle participe.

Les invariants. — *Eutexie à* — 126°C. — Les courbes d'analyse thermique se partagent en deux lots. Celui des mélanges contenant moins de 10 % méthyl propanal n'accuse aucun accident thermique avant −2,5°C. Les autres courbes montrent à −126°C, un palier dont la longueur croit avec la concentration. Le point de fusion de l'aldéhyde n'est pratiquement pas abaissé. Il s'agit donc d'une eutexie dans laquelle la composition du liquide

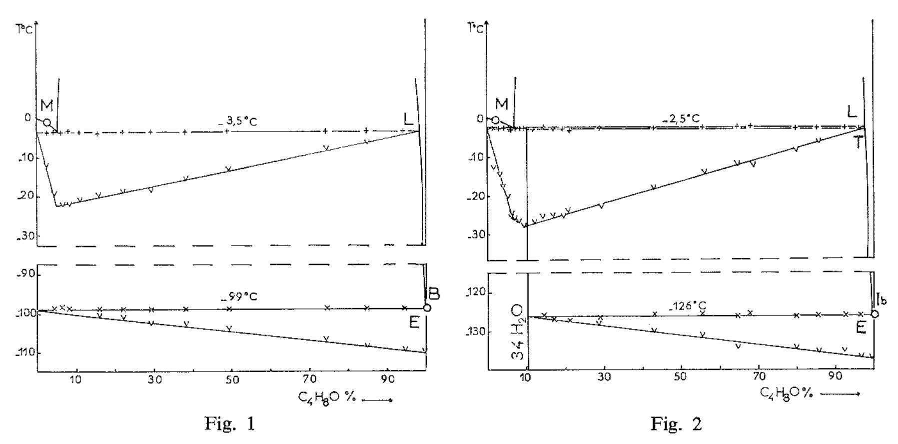


Fig. 1 Fig. 2

× Eutexie; + péritexie + monotexie; ○ fin de fusion; v long. de palier.

eutectique se confond presque avec le point figuratif du deuxième constituant. Le triangle des effets thermiques est indiqué directement sous l'horizontale d'eutexie et permet d'écrire la réaction

$$\text{à} -126°\text{C} : \quad \text{hydrate } (10{,}5\,\%) + lb_{(s)} \quad \underset{}{\overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons}} \quad \text{Liq. E}(100\,\%).$$

Les invariants a — 2,5°C. — Nous avons souvent remarqué que lorsqu'un corps très peu soluble dans l'eau forme un clathrate, sa décomposition péritectique est immédiatement suivie d'une monotexie ([5]) et ([8]). Dans ce cas le diagramme des effets thermiques n'a pas la forme triangulaire classique mais prend celle d'un quadrilatère résultant de la superposition de deux triangles ayant un côté commun. Les abscisses des sommets des angles obtus indiquent la composition des phases intermédiaires ([12]). Les paliers sont confondus, mais le respect de la loi des phases exige deux réactions distinctes. La décomposition péritectique de l'hydrate intervient d'abord;

$$\text{à } (-2{,}5-\varepsilon)°\text{C} : \quad \text{hydrate } (10{,}5\,\%) \quad \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \quad \text{Gl.} + \text{liq. T}(98\,\%)$$

la monotexie ensuite

$$\text{à } (-2{,}5+\varepsilon)°\text{C} : \quad \text{Gl.} + \text{Liq. L } (98\,\%) \quad \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \quad \text{Liq. M } (7\,\%).$$

L'hydrate contenant 10,5 % de l'isobutanal a pour formule I *b*.34 H_2O. Cet hydrate n'avait jamais été signalé, il était donc nécessaire d'étudier sa structure par comparaison avec les diffractogrammes, que nous ont donnés les clathrates de type II déjà isolés. L'hydrate cristallisé est pulvérisé à basse température, placé sur le porte-échantillon d'un goniomètre et soumis à la radiation K α du cuivre. Le diffractogramme obtenu se superpose parfaitement à celui du clathrate du tétrahydrofuranne (X.17 H_2O) qui nous sert de référence [13]. L'hydrate $CH_3-CH(CH_3)-C(H)=O$ .34 H_2O est donc bien un clathrate lacunaire cubique de type II, groupe d'espace F *d* 3 *m*.

LE LIQUIDUS. — Il est formé de trois portions. La branche de glace (OM-LT) interrompue par l'immense zone de démixtion, celle du clathrate (TE) chutant verticalement entre −2,5 et −126°C et celle de l'aldéhyde anhydre (E I *b*) indiscernable à l'échelle de la figure.

SYSTÈME EAU-ALDÉHYDE *n*-BUTYRIQUE (*fig.* 2). — Aucune combinaison n'apparaît entre les deux constituants.

LES INVARIANTS. — *Eutexie glace à — 99°C.* — L'arrêt eutectique est repérable sur les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges. Le graphique de Tammann porté sous l'horizontale à −99°C montre que les deux phases solides qui y participent sont les constituants purs et que la solubilité du butanal normal est presque nulle à son point de fusion;

$$\text{à} -99°\text{C} : \quad \text{Gl.} + B_{(s)} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \text{Liq. E } (100\,\%).$$

Monotexie à −3,5°C. — On remarque un second palier d'invariance à −3,5°C sur les courbes d'analyse thermique de tous les mélanges. Les phénomènes énergétiques sont simples comme le prouve le triangle construit sur les longueurs de palier et situé sous l'horizontale d'invariance. Une vaste zone de demixtion prend naissance à cette température selon la réaction;

$$\text{à} -3{,}5°\text{C} : \quad \text{Gl.} + \text{Liq. L } (98{,}5\,\%) \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \text{Liq. M } (5\,\%).$$

LE LIQUIDUS. — Il comprend trois parties. La branche de glace très importante (OM-LE) coupée entre 5 et 98,5 % par le domaine à deux phases liquides. C'est encore la glace qu'abandonnent les solutions saturées entre −3,5 et −99°C, le long du tronçon (LE). La branche du butanal anhydre (EB) est ici encore pratiquement inexistante.

Les points caractéristiques des deux figures sont rassemblés dans le tableau suivant :

Eutexie		Péritexie		Monotexie	
T°	au refroidissement	T°	au refroidissement	T°	au refroidissement
		Système H_2O-B.			
− 99	Liq. E → Gl. + $B_{(s)}$ #100 %	–	–	−3,5	Liq. M → Gl. + Liq. L 5 % 98,5
		Système H_2O-I *b*.			
−126	Liq. E → I *b*.34 *aq* + I $b_{(s)}$ #100 % 10,5 %	−2,5−ε	Gl. + Liq. T → I *b*.34 *aq* 98 %	−2,5+ε	Liq. M → Gl. + Liq. L 7 % 98 %

Une évaluation des diamètres de Van der Waals des deux molécules montre que l'isobutanal (environ 6,6 Å) est moins encombrant que le *n*-butanal (environ 7,2 Å).

Ce dernier semble donc trop volumineux pour s'intégrer à la cage cubique de glace formée par 136 molécules d'eau, tandis que le méthylpropanal plus ramassé y parvient.

(*) Séance du 31 mai 1976.

(1) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, n° 7-8, p. 1043.
(3) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullzn, *Progress in Inorganic Chemistry*, (8) 1967, p. 43.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136 et p. 713.
(5) J. Kaloustian, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249 et 279, série C, 1974, p. 243.
(6) Von Stackelberg et H. R. Muller, *J. Phys. Chem.*, 19, 1951, p. 1319.
(7) J. C. Rosso, C. Canals et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 699.
(8) J. Kaloustian, C. Caranoni, J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Rev. Chim. Min.*, 1976 (sous presse).
(9) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 395.
(10) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54 ed., 1973, CRC Press.
(11) A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.
(12) L. Carbonnel, *Thèse*, Paris, 17 avril 1971.
(13) C. W. Mak et R. K. MacMullan, *J. Phys. Chem.*, 42, n° 8, 1965, p. 2732.

J.-C. R. et L. C. :
Laboratoire de Chimie-Physique minérale et macromoléculaire,
U.E.R. scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2;

C. C. :
Laboratoire de Cristallographie physique,
Université d'Aix-Marseille III,
Centre de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la forme des micelles sur la permittivité d'une émulsion.* Note (*) de MM. **Constantino Grosse** et **Jean-Louis Greffe**, transmise par M. Jean Barriol.

La formule de la permittivité d'une émulsion à micelles ellipsoïdales des théories de Fricke et Ollendorff a été complétée. Une nouvelle théorie est proposée qui montre que la permittivité d'une émulsion croît lorsque la forme des micelles s'écarte de celle de la sphère si la permittivité de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase continue. Elle décroît dans le cas inverse.

L'émulsion, de permittivité ε_E, est représentée ici par un ensemble de micelles identiques, de forme ellipsoïdale (demi-axes a_1, a_2, a_3; volume V) et de permittivité ε_D, plongées dans un continu de permittivité ε_C où règne le champ de Maxwell initialement uniforme $E_{C\infty}$. L'équation de Laplace est résoluble dans ce cas ([1]). Elle indique que le champ est uniforme dans les micelles et que ses composantes ($s = 1, 2, 3$) par rapport aux axes des ellipsoïdes sont données par

(1) $$E_{Ds} = \frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_C + (\varepsilon_D - \varepsilon_C)(\xi_s + 1/3)} E_{C\infty s},$$

où les coefficients d'anisotropie de forme ξ_s sont définis par des expressions de la forme

(2) $$\xi_s = \frac{3V}{8\pi}\int_0^\infty \frac{du}{(u+a_s^2)^{3/2}\prod_{r\neq s}(u+a_r^2)^{1/2}} - \frac{1}{3},$$

de telle sorte qu'ils s'annulent dans le cas sphérique et que leur somme est nulle.

L'expression de définition des ξ_s n'est intégrable littéralement que dans le cas où l'ellipsoïde est de révolution. Le calcul se conduit classiquement ([2]), et il est remarquable de noter que, pour de faibles excentricités et que l'ellipsoïde de révolution (autour de l'axe noté 1) soit allongé ou aplati, les coefficients d'anisotropie sont, en première approximation, les mêmes

(3) $$\xi_1 = -\frac{2}{15}\left(1 - \frac{a_2^2}{a_1^2}\right); \qquad \xi_2 = \xi_3 = -\frac{\xi_1}{2}.$$

Le modèle d'un ellipsoïde continu, plongé lui-même dans un continu, pourrait aisément se poursuivre par le calcul du moment moyen d'une micelle, et par suite de la permittivité du milieu; mais un tel calcul priviligierait la micelle par rapport au continuum comme dans les modèles classiques à cavité. C'est pourquoi, dans la nouvelle théorie proposée ici, la micelle est elle-même au centre d'une sphère plus grande, de rayon b tel que

(4) $$\frac{V}{4\pi b^3/3} = \varphi_D,$$

où φ_D est la fraction volumique de la phase dispersée. Cette sphère, plongée dans un milieu de permittivité ε_C est elle-même remplie à l'extérieur de la micelle d'un milieu de même permittivité. L'identification du moment moyen de cet ensemble avec celui d'une sphère

continue de rayon b et de permittivité ε_E lorsqu'elle est soumise au même champ $\vec{E}_{C_\infty}$ conduit à une estimation de la permittivité ε_E de l'émulsion, en fonction des permittivités de ses constituants et de la fraction volumique de la phase dispersée

$$(5)\qquad \frac{E_{C_\infty}}{3}\sum_s \varepsilon_0\,\varepsilon_C\,V\frac{3(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D+3\,\xi_s(\varepsilon_D-\varepsilon_C)} = 4\,\pi\,\varepsilon_0\,\varepsilon_C\,b^3\,\frac{\varepsilon_E-\varepsilon_C}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_E}\,E_{C_\infty},$$

d'où

$$(6)\qquad \varepsilon_E = \frac{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D+2\,\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)\,Q(\varepsilon_D,\,\varepsilon_C)}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D-\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)\,Q(\varepsilon_D,\,\varepsilon_C)}\,\varepsilon_C,$$

avec

$$Q(\varepsilon_D,\,\varepsilon_C) = \frac{1}{3}\sum_s \frac{1}{1+3\,\xi_s(\varepsilon_D-\varepsilon_C)/(\varepsilon_D+2\,\varepsilon_C)}.$$

L'étude faite ici n'est pas limitée au cas des faibles excentricités. La restriction au cas sphérique ($Q = 1$) redonne le résultat de Wagner ([3]), fréquemment employé pour l'étude des permittivités des émulsions.

Dans le même but, des démarches avaient été tentées à la fois par Fricke ([4]) et Ollendorff ([5]). Elles consistaient, en partant de l'expression de Reynolds-Hugh ([6]), naturelle dans le cas sphérique

$$(7)\qquad \varepsilon_E = \varepsilon_C+\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)\frac{\langle E_D\rangle}{\langle E\rangle},$$

où $\langle E\rangle$ et $\langle E_D\rangle$ sont les moyennes des modules des champs prises sur les volumes de l'émulsion et de la phase dispersée, à l'étendre au cas ellipsoïdal. Dans ce cas, une moyenne sur les orientations des micelles doit être prise en compte, qui aboutit à une nouvelle relation entre $\langle E_D\rangle$ et $\langle E\rangle$ tirée des équations

$$(8)\qquad \langle E\rangle = (1-\varphi_D)\langle E_C\rangle+\varphi_D\langle E_D\rangle,$$

$$(9)\qquad \langle E_D\rangle = \frac{3\,\varepsilon_C}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D}\,Q(\varepsilon_D,\,\varepsilon_C)\langle E_C\rangle,$$

où $\langle E_C\rangle$ est prise arbitrairement égal à E_{C_∞}. La formule définitive est alors

$$(10)\qquad \varepsilon_E = \frac{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D+\varphi_D\left[3\,\varepsilon_D\,Q(\varepsilon_D,\,\varepsilon_C)-\varepsilon_D-2\,\varepsilon_C\right]}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D-\varphi_D\left[\varepsilon_D+2\,\varepsilon_C-3\,\varepsilon_C\,Q(\varepsilon_D,\,\varepsilon_C)\right]}\,\varepsilon_C,$$

qui se réduit aussi à l'expression de Wagner, si $Q = 1$.

Les deux résultats sont sensiblement différents car on ne peut confondre $\langle E_C\rangle$ et E_{C_∞}. En effet, le champ total dans le milieu continu est constitué par la superposition du champ uniforme $\vec{E}_{C_\infty}$ et du champ créé par la micelle polarisée. Ce dernier peut être représenté, à l'extérieur de la sphère dont le rayon est égal au plus grand demi-axe de l'ellipsoïde, par la superposition des champs d'une série infinie de multipôles ponctuels au centre. Or il est bien connu que la moyenne du champ d'un multipôle prise sur un volume

compris entre deux surfaces sphériques centrées sur le multipôle même est nulle. Par conséquent, bien que la moyenne du champ prise sur le volume extérieur à la sphère qui contient l'ellipsoïde soit égale au champ $\vec{E}_{C_\infty}$, la contribution du volume compris entre la surface de cette sphère et celle de l'ellipsoïde introduit un terme supplémentaire. Ce terme vaut (²) :

$$(11) \qquad \langle \Delta E_C \rangle = \frac{E_{C_\infty 1}}{1-\varphi_D}\left[1-\varphi_D \frac{2\varepsilon_C+\varepsilon_D}{2\varepsilon_C+\varepsilon_D+3\xi_1(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}\right].$$

Il n'est pas considéré dans la théorie de Fricke ou dans celle de Ollendorff, mais si on l'ajoute à ces théories, celles-ci redonnent alors notre expression (6).

L'étude exhaustive de cette nouvelle expression proposée montre que la permittivité d'une émulsion augmente à mesure que la géométrie des micelles s'écarte de la forme sphérique dans le cas où $\varepsilon_D > \varepsilon_C$, et diminue dans le cas contraire. De plus, ce résultat persiste lorsqu'on effectue l'extrapolation formelle de cette théorie aux concentrations élevées, suivant la méthode de Bruggeman (⁷).

(*) Séance du 24 mai 1976.

(¹) E. Durand, *Électrostatique*, III, Masson, Paris, 1964, p. 241.
(²) C. Grosse, *Thèse Spécialité*, Nancy, 1976.
(³) K. W. Wagner, *Arch. Elektrotech.*, 2, 1914, p. 371.
(⁴) H. Fricke, *Phys. Rev.*, 24, 1924, p. 575.
(⁵) F. Ollendorff, *Arch. für Elekt.*, 26, 1931, p. 436.
(⁶) J. A. Reynolds et J. M. Hough, *Proc. Phys. Soc.*, 70, (B), 1957, p. 769.
(⁷) D. A. G. Bruggeman, *Ann. der Phys.*, 24, 1935, p. 636.

C. G. :
Instituto de Fisica,
Faculdad de Ciencas Exactas y Tecnologiá,
Universidad Nacional de Tucumán,
Tucumán,
République d'Argentine;

J.-L. G. :
Laboratoire des Sciences du Génie chimique,
C.N.R.S.-E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex*
et
Laboratoire de Chimie théorique,
E.R.A. n° 22 du C.N.R.S.,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique des réactions solide-gaz en programmation linéaire de vitesse de chauffe. Vérification expérimentale de la formulation des lois cinétiques dans le cas de réactions de déshydratation.* Note (*) de MM. **Alain Fèvre, Michel Murat** et **Claude Comel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, par thermogravimétrie, de la décomposition du gypse, du sulfate de calcium semi-hydraté, et de l'oxalate de calcium monohydraté, réalisée en montée linéaire de température, permet de vérifier expérimentalement la formulation théorique des lois cinétiques proposée antérieurement pour le régime dynamique

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que les lois cinétiques $g(x) = kt$, qui s'écrivent en régime isotherme

$$g(x) = k_i t = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t, \tag{1}$$

où $g(x)$ est fonction du seul taux de conversion x, et $Q = E + W_i$ (où E est l'énergie d'activation et W_i le travail de formation des germes) peuvent, moyennant certaines hypothèses, se formuler en régime dynamique (montée linéaire de température) par

$$g(x) = k_d t = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp(-\Delta)\, t. \tag{2}$$

La quantité $\Delta = (W_d - W_i)/RT$ est accessible expérimentalement et fait intervenir le travail W_d de formation des germes en régime dynamique. En exprimant l'expression de W_d selon la théorie de Becker [2] on a

$$g(x) = k_d t = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\omega_d}{RT(1 + c_d T)^2}\right) t, \tag{3}$$

ω_d et c_d sont des fonctions de x et proviennent de l'expression qui relie le travail W_d de formation des germes à la température.

La vérification de cette formulation repose sur une série de données expérimentales concernant des réactions de déshydratation effectuées en thermobalance sous pression contrôlée de vapeur d'eau. Les solides étudiés sont des hydrates (gypse, sulfate de calcium semi-hydraté, oxalate de calcium monohydraté) disposés sous forme de poudre en fine couche dans la nacelle du tube laboratoire (masse d'échantillon : 40 mg).

A l'aide de ces données, on peut calculer sur ordinateur les valeurs des expressions $\ln g(x)/t$ pour différentes valeurs de t et de T correspondant à des taux de conversion croissants : $x = 0{,}05$; $x = 0{,}10$; $x = 0{,}15$; ...; $x = 0{,}95$ et tracer la courbe $\ln k_d = f(1/T)$. Nous admettons que le modèle est satisfaisant s'il est possible de déterminer à partir de trois points les valeurs de E, de ω, et de c telles que l'équation de la courbe réponde à la forme logarithmique (3).

DÉSHYDRATATION DU GYPSE. — Dans les conditions expérimentales suivantes :

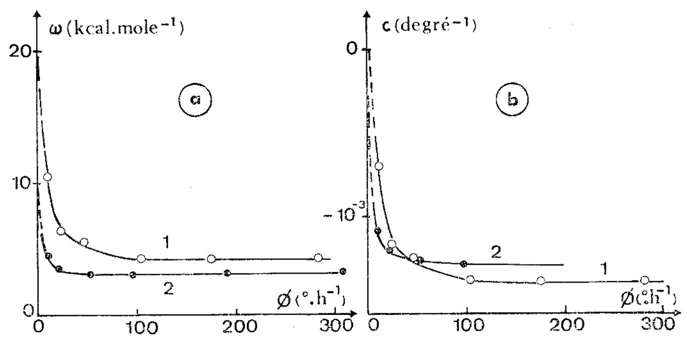
– réaction sous pression totale de vapeur d'eau égale à 10 Torr,

– réaction sous faible pression (5.10^{-5} Torr),

l'analyse isotherme préalable montre que l'expression :

$$g(x) = [-\ln(1-x)]^{1/2}$$

est vérifiée, ce qui concorde avec les résultats de la littérature [3]. Dans l'expression $g(x) = k_i t = A_0 \exp(-Q/RT)$ les valeurs de Q obtenues sont respectivement de 60 et de 21 $kcal.mole^{-1}$ pour $P_{H_2O} = 10$ Torr et pour les essais sous faible pression.



Variations de ω (*fig. a*) et de *c* (*fig. b*) en fonction de la vitesse de chauffe ∅ dans le cas de la déshydratation du gypse sous pression de vapeur d'eau de 10 Torr (courbes 1) et sous faible pression (courbes 2).

L'étude en montée linéaire de température ($dT/dt = Ø = $ Cte) effectuée pour cinq valeurs différentes de la vitesse de chauffe, permet de représenter, en fonction de Ø, les variations de ω (*fig. a*) et celles de *c* (*fig. b*).

Compte tenu de la forme des courbes, on ne peut obtenir, en extrapolant à vitesse de chauffe nulle, une valeur très précise des coefficients isothermes ω_i et c_i. On remarque néanmoins (*fig. b*) qu'aux faibles vitesses de chauffe, *c* est petit en valeur absolue et par conséquent le produit cT est petit devant l'unité. Dans ces conditions l'écart $\Delta = \ln k_i - \ln k_d$ doit être une fonction linéaire de la température comme nous l'avons vu précédemment [1], ce qui se traduit par la constance du rapport $\Delta/T-T_0$ pour une vitesse de chauffe donnée (T_0 est la température de début de déshydratation pour cette vitesse de chauffe). Le tableau indique les valeurs expérimentales de $\Delta/T-T_0$ pour les vitesses de chauffe utilisées.

Nous obtenons effectivement une bonne constance de ce rapport pour les faibles vitesses de chauffe, mais la linéarité n'est plus respectée lorsque Ø augmente, le terme cT n'étant plus négligeable devant l'unité.

L'équation suivante peut être proposée pour décrire la cinétique de la déshydratation du gypse aux faibles vitesses de chauffe (Ø de l'ordre de $10° h^{-1}$) :

$$[-\ln(1-x)]^{1/2} = A_0 t \exp - \frac{Q}{RT} \exp\left(-\frac{\omega_i - \omega_d}{RT_0^2} \Phi t\right),$$

TABLEAU

Valeur du rapport $\Delta/T\text{-}T_0$.
Déshydratation du gypse sous pression totale de vapeur d'eau de 10 Torr *ou sous faible pression.*

x.............. ∅	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90	
9,7°/h	0,143	0,138	0,135	0,134	0,134	P_{H_2O} = 10 Torr
23 °/h	0,187	0,169	0,165	0,165	0,165	
46 °/h	0,150	0,138	0,142	0,148	0,153	
104°/h	0,181	0,184	0,191	0,199	0,204	
175°/h	0,226	0,218	0,220	0,221	0,215	
11 °/h	4,52	4,37	4,49	4,62	4,67	Faible pression
21 °/h	2,24	3,28	3,80	4,44	5,07	
52 °/h	1,00	1,67	2,63	3,59	4,56	
96 °/h	3,36	3,63	4,27	5,19	5,73	
189°/h	4,02	3,93	4,59	4,53	5,24	

$Q = E + \omega_i$. Sa valeur est de 60 kcal.mole^{-1} pour la déshydratation sous pression de vapeur d'eau égale à 10 Torr, et de 21 kcal.mole^{-1} pour la réaction réalisée sous faible pression. Les valeurs de E sont respectivement égales à 40 et à 11 kcal.mole^{-1}. On se trouve devant un exemple type pour lequel le travail de formation des germes est grand par rapport à l'énergie d'activation.

DÉSHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM SEMI-HYDRATÉ ET DE L'OXALATE DE CALCIUM MONOHYDRATÉ. — Ces deux hydrates n'ont été étudiés que sous pression totale de vapeur d'eau de 10 Torr. L'analyse isotherme montre que l'expression $g(x) = -\ln(1-x)$ est vérifiée pendant la presque totalité de la réaction de déshydratation, ce qui concorde, dans le cas du semi-hydrate, avec les données récentes de la littérature (4). La loi de diffusion $g(x) = x^2$ est vérifiée en fin de réaction.

Les valeurs de Q sont respectivement de 172 et de 150 kcal.mole^{-1} pour le sulfate de calcium semi-hydraté et pour l'oxalate de calcium monohydraté.

L'analyse en régime dynamique fait apparaître que l'énergie d'activation est bien supérieure au travail de formation des germes. Pour les faibles vitesses de chauffe, l'équation cinétique suivante peut être proposée

$$-\ln(1-x) = A_0\, t \exp - \frac{Q}{RT} \exp - \left[\frac{\omega_i}{R}\,\frac{T-T_0}{TT_0}\right] \exp\left[-\frac{\omega_d}{R}\,\frac{1}{T(1+c_d T)^2} - \frac{1}{T_0(1+c_d T)^2}\right],$$

avec des énergies d'activation E de 171 et de 145 kcal.mole^{-1} respectivement pour le sulfate de calcium semi-hydraté et l'oxalate de calcium monohydraté.

Ces deux réactions de déshydratation sont des exemples types de transformation pour lesquelles le travail de formation des germes est très petit par rapport à l'énergie d'activation.

Il serait prématuré de proposer une interprétation des différences que l'on peut observer entre l'énergie d'activation E et le travail de formation des germes, ou des valeurs numériques de ces deux grandeurs. Il semble cependant que des corrélations puissent être établies entre ces observations et la structure cristalline des solides étudiés. Ce point est en cours d'étude mais nécessite des expérimentations sur d'autres types d'hydrates.

En conclusion, la formulation théorique des lois cinétiques proposée antérieurement pour le régime dynamique concorde avec l'expérience dans la mesure où la vitesse de chauffe n'est pas trop élevée. Dans le cas de vitesses de chauffe plus grandes ($> 20° h^{-1}$) il est probable que l'isothermicité instantanée des grains de l'échantillon est de plus en plus perturbée. La théorie proposée ne peut alors expliquer les phénomènes observés. Dans ce cas il est certainement beaucoup plus difficile d'exprimer les lois $g(x)$ en régime dynamique. On peut cependant affirmer dès maintenant que la constante de vitesse k des expressions $g(x) = kt$ devient une fonction plus complexe de la vitesse de chauffe Ø, de la température T, et d'autres facteurs caractéristiques de l'échantillon (coefficient de conductivité thermique par exemple).

(*) Séance du 24 mai 1976.

(1) A. Fèvre, M. Murat, et C. Comel, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 875.
(2) R. Becker, *Ann. der Phys.*, 32, 1938, p. 128.
(3) M. C. Ball et L. S. Norwood, *J. Chem. Soc.*, A II, 1969, p. 1633.
(4) V. Satava, *J. Thermal Anal.*, 5, 1973, p. 217.

M. M. et A. F. :
Laboratoire de Chimie appliquée de l'I.N.S.A. de Lyon,
69621 *Villeurbanne Cedex*;

C. C. :
Laboratoire de Cinétique et Génie chimique de l'I.N.S.A. de Lyon
et
U.E.R. de Chimie-Biochimie de l'Université Claude-Bernard Lyon I,
69621 *Villeurbanne Cedex.*

CATALYSE. — *Sur une nouvelle méthode d'enregistrement différentiel des spectres d'absorption infrarouge des phases adsorbées sur les catalyseurs lors de la réaction.* Note (*) de MM. **Daniel Bianchi, Gérard Pajonk** et **Stanislas Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

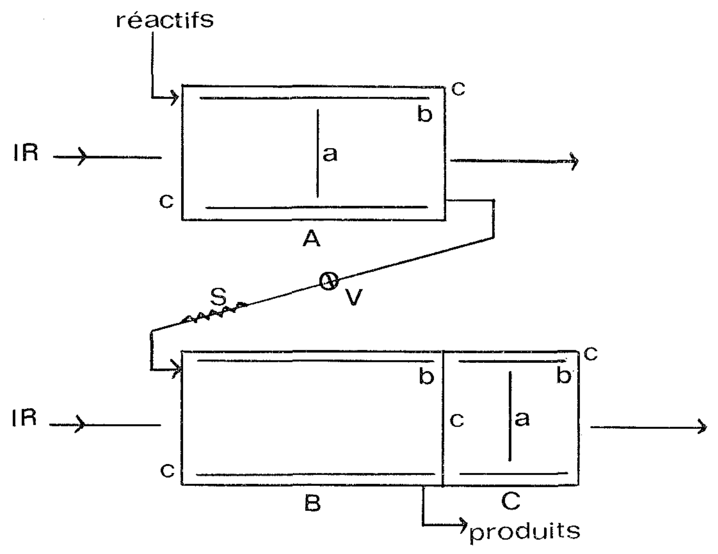
La méthode décrite permet d'enregistrer, en cours de réaction catalytique, le spectre d'absorption infrarouge de la phase adsorbée à la surface du catalyseur, à l'exclusion du spectre d'absorption du solide ou de la phase réactionnelle gazeuse.

Dans un précédent travail [1] nous avons décrit un système de cellules différentielles permettant d'enregistrer exclusivement le spectre d'absorption infrarouge d'une phase adsorbée sur un solide, non perturbé par celui du gaz et du solide adsorbant. Toutefois ce système, comme toutes les autres techniques d'étude d'absorption par l'infrarouge, impose une étude statique de la phase adsorbée. Aussi cette méthode ne permet pas de suivre l'évolution de la phase adsorbée au cours d'une réaction catalytique et cette limitation a été souvent reprochée aux méthodes d'études des catalyseurs par absorption infrarouge qui risquaient ainsi de donner des informations non directement utilisables dans l'identification du complexe activé. Dans les cellules conventionnelles qui ont été utilisées dans quelques tentatives d'étude dynamique de la réaction par l'infrarouge, les produits réactionnels en se désorbant, modifient l'absorption infrarouge de la phase gazeuse, ce qui donne lieu à une superposition des spectres de la phase adsorbée et de ceux des réactifs et des produits de la réaction. Pour éviter cet inconvénient, et pour accéder au spectre d'absorption de la phase adsorbée, exclusivement, un nouveau type de cellule, dérivé du premier type [1] a été imaginé.

Dans ce premier dispositif, le principe suivant a été appliqué. L'analyse différentielle du spectre infrarouge d'un constituant d'un mélange consiste à égaliser sur les deux faisceaux d'un spectrophotomètre infrarouge, appelés respectivement faisceau-échantillon et faisceau de référence, les absorptions infrarouges de tous les constituants que l'on ne désire pas détecter, afin d'obtenir le spectre exclusif du produit recherché. L'application de ce principe à l'étude des phénomènes de surface demande que soient placées sur les deux faisceaux infrarouges la même quantité de solide adsorbant et la même quantité de gaz à adsorber. Mais si sur le faisceau échantillon le solide et le gaz sont en contact, sur le faisceau de référence par contre, le solide et le gaz sont isolés l'un de l'autre [1]. Aussi le système mis au point se compose de trois cellules. La cellule échantillon, placée sur un des faisceaux, contient le solide adsorbant en contact avec le gaz réactif. C'est dans cette cellule que se forme la phase adsorbée. Deux cellules de référence placées sur l'autre faisceau ont pour objet de compenser les absorptions des phases solide et gazeuse. Une de ces cellules, aussi petite que possible, contient uniquement le solide adsorbant placé dans le vide. Une deuxième cellule accolée à la précédente, de longueur proche de la cellule échantillon, contient uniquement le gaz. L'égalité des quantités de solide adsorbant traversé par les deux faisceaux est obtenue grâce à un système de déplacement du solide [1]. L'égalité de l'absorption infrarouge due au gaz sur les deux faisceaux, est réalisée par un ajustement de la pression de celui-ci dans la cellule à gaz. Un étalonnage préalable permet de compenser les différences éventuelles de longueur entre les cellules échantillon et de réfé-

rence à gaz, par l'introduction de ce gaz sous des pressions différentes dans les deux cellules. Il a été montré qu'avec ce dispositif, l'enregistrement dans les conditions statiques du spectre infrarouge d'une phase adsorbée pouvait être aisément réalisée, à l'exclusion du spectre du solide et du gaz.

L'inconvénient du premier procédé d'enregistrement est qu'il ne permet pas la prise du spectre infrarouge de la phase adsorbée en cours d'une réaction catalytique. En effet, les produits de la réaction se désorbent et diffusent en phase gazeuse ce qui entraîne une modi-



A, Cellule échantillon; B, cellule de référence à gaz; C, cellule de référence à solide; V, vanne S, soufflet métallique permettant d'ajuster la position des cellules sur les faisceaux; *a*, pastille du solide catalyseur; *b*, four électrique; *c*, face optique.

fication continuelle de la composition de celle-ci dans la cellule échantillon. La compensation infrarouge due au gaz dans les deux cellules n'est plus réalisée en permanence et le spectre différentiel enregistré résulte de la superposition des spectres dus à la phase adsorbée et aux produits gazeux de la réaction.

Le nouveau système mis au point permet d'éviter cet inconvénient grâce aux modifications apportées aux cellules précédentes. Les dispositifs de déplacement et de traitement thermique du solide adsorbant restent identiques à ceux précédemment décrits ([1]).

Pour suivre l'évolution de la phase adsorbée en cours de réaction il faut qu'à chaque instant, la composition de la phase gazeuse soit la même dans les deux cellules, échantillon et référence à gaz, pour que la compensation puisse être réalisée. Cela devient plus facile si les cellules échantillon et référence à gaz sont aussi identiques que possible et, en particulier, si elles ont des longueurs égales. En construisant ces deux cellules de longueurs voisines (écart d'environ 4 mm), la différence est compensée en collant à la plus petite un anneau de verre usiné, intercalé entre la cellule et la face optique.

D'autre part, lorsqu'une élévation de la température est nécessaire pour suivre la réaction, la compensation de la phase gazeuse doit être maintenue. Pour cela il a été placé dans la

cellule référence à gaz (*fig.*) un four identique à celui qui équipe la cellule échantillon. Il suffit alors de contrôler aussi rigoureusement que possible les températures dans les deux cellules.

Enfin, il faut que malgré la réaction et la désorption des produits de la réaction, la nature de la phase gazeuse reste identique sur les deux faisceaux du spectrophotomètre. Ceci est réalisé en reliant par une canalisation les deux cellules, échantillon et référence à gaz (*fig.*). Un dispositif approprié assure la circulation des gaz d'une cellule à l'autre. Différents procédés ont été essayés et en particulier des pompes à circulation, mais pour diverses raisons, notamment d'encombrement et d'efficacité, elles n'ont pas été retenues. La méthode choisie consiste à envoyer en permanence, dans la cellule échantillon, un mélange d'hélium et de réactifs, dont le débit est réglable, qui passe ensuite dans la cellule à gaz. Ainsi, au moment de la réaction catalytique les produits réactionnels gazeux circulent d'une cellule à l'autre et la compensation de l'absorption infrarouge due à la phase gazeuse est maintenue durant toute la durée de la réaction. Une vanne V (*fig.*) permet d'isoler les deux cellules et de reproduire les conditions d'enregistrement en statique.

En conclusion, l'ensemble du dispositif constitue un microréacteur dynamique différentiel, où le catalyseur est sous forme d'une pastille traversée par le faisceau infrarouge. Il permet, en plus de l'observation par absorption infrarouge des modifications de la phase adsorbée, de suivre durant la réaction, les modifications de la composition de la phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe placé à la sortie de la cellule de référence à gaz (*fig.*).

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) D. Bianchi et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1463.

Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimique,
L.A. 231 *du C.N.R.S.,*
Université Claude-Bernard,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Analyse du bruit électrochimique résultant de la dissolution anodique du fer en milieu acide.* Note (*) de MM. **Gérard Blanc**, **Claude Gabrielli** et **Michel Keddam**, présentée par M. Gaston Charlot.

On montre que la fonction de corrélation du bruit électrochimique mesurée dans le cas de la dissolution anodique du fer en milieu acide est en bon accord avec un modèle mettant en jeu un processus poissonnien dans les vitesses d'apparition et de disparition de l'intermédiaire adsorbé.

Le but de cette Note est de modéliser et d'analyser, grâce à un dispositif récent ([1]), le bruit électrochimique que l'on peut observer dans le cas de la dissolution anodique du fer en milieu acide sulfurique.

I. MODÈLE. — L'interface anode de fer-électrolyte est le siège du processus global

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^- \quad (e^- \equiv \text{electron}).$$

Dans le domaine des faibles densités de courant de dissolution le mécanisme réactionnel qui a été proposé et vérifié en milieu acide ([2]) par des méthodes déterministes classiques (courbes courant-tension, impédances d'électrode) comporte le transfert successif de deux électrons, à savoir

$$\text{(I)} \quad \left\{ \begin{array}{lcl} Fe + OH^- & \xrightarrow{K_1} & (FeOH)_{ads} + e^-, \\ (FeOH)_{ads} & \xrightarrow{K_2} & FeOH^+ + e^-. \end{array} \right.$$

L'espèce $FeOH^+$ se dissocie ensuite en solution pour donner un ion ferreux et un ion hydroxyle. La seule espèce présente à l'interface est l'intermédiaire de réaction $(FeOH)_{ads}$ dont la loi d'adsorption sera supposée être formellement identique à l'isotherme de Langmuir. Le nombre maximal de sites actifs de la surface qui peuvent être occupés par l'adsorbat est caractérisé par un coefficient β. La concentration superficielle de $(FeOH)_{ads}$ sera donc représentée par un taux de recouvrement θ, fraction de l'aire totale de l'électrode occupée par l'adsorbat. De plus, nous supposerons que les vitesses de réaction suivent en fonction du potentiel V des lois d'activation (loi de Tafel) et sont exprimées en molécules.seconde^{-1}.

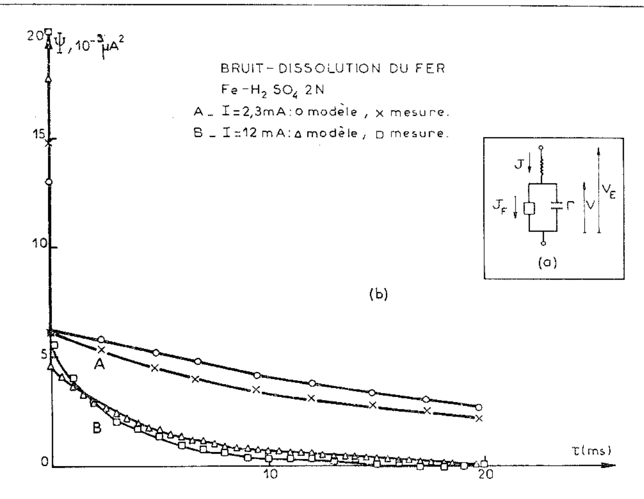
$$K_i = K_{i0} \exp b_i V.$$

Les vitesses de production et de consommation de $Fe\,(OH)_{ads}$ s'écrivent, d'après les lois de la cinétique chimique hétérogène, respectivement :

$$\text{(1)} \quad \varphi_p = K_1 (1-\theta)\,; \qquad \varphi_c = K_2\,\theta,$$

d'où le bilan en $Fe\,(OH)_{ads}$ et le bilan en électrons qui conduit au courant faradique J_F :

$$\text{(2)} \quad \beta \frac{d\theta}{dt} = \varphi_p - \varphi_c\,; \qquad J_F = e(\varphi_p + \varphi_c) \quad (e = \text{charge de l'électron})$$



a) Schéma équivalent d'une interface métal-électrolyte. (*b*) Fonctions de corrélation mesurées et calculées du bruit de dissolution du fer dans l'acide sulfurique molaire pour différents courants de polarisation (vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant : $\Omega = 2\,000\ \text{tr.mn}^{-1}$).

L'influence de la capacité de double couche Γ et de la résistance d'électrolyte R_e (*fig. a*) se traduisent par les équations :

(3) $$\Gamma \frac{dV}{dt} = J - J_F,$$

avec

(4) $$V_E = V + R_e J.$$

On suppose que les vitesses de production et de consommation de $Fe(OH)_{ads}$ sont des processus stochastiques pouvant être décrits, par analogie avec les processus se déroulant à l'état solide ([3]), par les fonctions aléatoires $d_i(t)$ et $\Delta\varphi_i(t)$ selon

(5) $$\varphi_i(t) = \langle \varphi_i \rangle + \Delta\varphi_i(t) + d_i(t),$$

où $d_i(t)$ est un bruit blanc poissonnien

$$[\langle d_i(t) \rangle = 0\,;\ \Psi_{d_i d_i}(\tau) = \langle d_i(t)\, d_i(t-\tau) \rangle = \langle \varphi_i \rangle\, \delta(\tau)]$$

et tel que

(6) $$\langle d_p(t)\, d_c(t-\tau) \rangle = 0$$

et $\Delta\varphi_i(t)$ est la réaction du système à $d_i(t)$ obéissant aux équations macroscopiques et telle que $\langle \Delta\varphi_i(t) \rangle = 0$.

L'état stationnaire, supposé stable, étant atteint quand

(7) $$\frac{d\theta}{dt} = \frac{dV}{dt} = 0.$$

On a d'après (1) et (2) $\langle \varphi_p \rangle = \langle \varphi_c \rangle = K_1 K_2/(K_1+K_2)$, les K_i étant pris pour la valeur stationnaire du potentiel.

D'où d'après (1) en se limitant à un développement du premier ordre, on a

$$(8)\qquad \begin{cases} \varphi_p(t) = \dfrac{K_1 K_2}{K_1+K_2} + b_1 \dfrac{K_1 K_2}{K_1+K_2} \Delta V - K_1 \Delta\theta + d_p(t), \\ \varphi_c(t) = \dfrac{K_1 K_2}{K_1+K_2} + b_2 \dfrac{K_1 K_2}{K_1+K_2} \Delta V + K_2 \Delta\theta + d_c(t). \end{cases}$$

Autour des valeurs moyennes $\langle \varphi \rangle$ et $\langle V \rangle$ imposées par un potentiel constant ($\delta V_E = 0$), les équations décrivant les perturbations linéaires s'écrivent de même d'après (2), (3) et (4) :

$$\frac{d\Delta\theta}{dt} = -\frac{K_1+K_2}{\beta}\Delta\theta + \frac{1}{\beta}\frac{K_1 K_2}{K_1+K_2}(b_1-b_2)\Delta V + v_\theta(t),$$

$$\frac{d\Delta V}{dt} = \frac{e}{\Gamma}(K_1-K_2)\Delta\theta - \frac{1}{\Gamma}\left[\frac{1}{R_e} + e\frac{K_1 K_2}{K_1+K_2}(b_1+b_2)\right]\Delta V + v_V(t),$$

$$\Delta J = -\frac{\Delta V}{R_e},$$

avec

$$(10)\qquad v_\theta(t) = \frac{1}{\beta}(d_p(t) - d_c(t)) \quad \text{et} \quad v_V(t) = -\frac{e}{\Gamma}(d_p(t) + d_c(t)),$$

d'où les fonctions de corrélation de $v_V(t)$ et $v_\theta(t)$ compte tenu des propriétés des $d_i(t)$:

$$\langle v_\theta(t)\, v_\theta(t-\tau) \rangle = \frac{1}{\beta^2}(\langle d_p(t)\, d_p(t-\tau) \rangle + \langle d_c(t)\, d_c(t-\tau) \rangle),$$

soit

$$(11)\qquad \langle v_\theta(t)\, v_\theta(t-\tau) \rangle = \frac{2}{\beta^2}\,\frac{K_1 K_2}{K_1+K_2}\,\delta(\tau).$$

De même, on calcule :

$$(12)\qquad \langle v_V(t)\, v_V(t-\tau) = 2\frac{e^2}{\Gamma^2}\,\frac{K_1 K_2}{K_1+K_2}\,\delta(\tau)$$

et

$$(13)\qquad \langle v_V(t)\, v_\theta(t-\tau) \rangle = \langle v_\theta(t)\, v_V(t-\tau) \rangle = 0.$$

Le système d'équations décrivant le comportement stochastique de l'interface autour d'un point stationnaire est donc de la forme :

$$(14)\qquad \begin{cases} \dot{\vec{x}} = A\vec{x} + \vec{v}, \\ \Delta J = C\vec{x}, \end{cases} \quad \text{avec} \quad \vec{x} = \begin{bmatrix} \Delta\theta \\ \Delta V \end{bmatrix}, \quad \vec{v} = \begin{bmatrix} v_\theta \\ v_V \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad C = \begin{bmatrix} 0 & -\dfrac{1}{Re} \end{bmatrix}.$$

On peut montrer (4) que dans ces conditions la fonction d'autocorrélation du bruit en courant s'écrit :

$$\Psi(\tau) = C e^{A\tau}\left[\int_0^\infty e^{A\mu} Q e^{A^T\mu} d\mu\right] C^T, \quad C^T = \text{transposée de } C \qquad (15)$$

dans laquelle on a posé :

$$\Psi_{vv}(\tau) = Q\,\delta(\tau), \qquad \text{avec} \quad Q = 2\frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}\begin{bmatrix} \frac{1}{\beta^2} & 0 \\ 0 & \frac{e^2}{\Gamma^2} \end{bmatrix}$$

d'après (11), (12) et (13).

La fonction d'autocorrélation du bruit en courant $\Psi(\tau)$ a été simulée sur un calculateur numérique, K_i et Γ étant déterminés à partir du comportement déterministe de l'interface, et donnée sur la figure *b* pour plusieurs points de polarisation de l'interface $Fe-H_2SO_4$ 2 N.

II. Résultats expérimentaux et discussion. — Nous avons analysé le bruit électrochimique résultant de la dissolution anodique du fer en milieu sulfurique dans des conditions et par une méthode donnée par ailleurs (1).

Nous avons porté sur la figure *b* la fonction d'autocorrélation expérimentale du bruit en courant pour les points de polarisation choisis pour la simulation.

La comparaison du modèle simulé et des résultats expérimentaux est satisfaisante. Ainsi, l'hypothèse de la contribution d'une loi poissonnienne dans les vitesses d'apparition et de disparition de l'adsorbat permet bien d'expliquer les faits expérimentaux.

(*) Séance du 24 mai 1976.

(1) G. Blanc. I. Epelboin, C. Gabrielli et M. Keddam, *J. Electroanal. Chem.*, 62, 1975, p. 59.
(2) J. Epelboin et M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, 117, n° 8, 1970, p. 1052.
(3) K. K. Thornber, *Bell Sys. Techn. J.*, 53, n° 6, 1974, p. 1041.
(4) G. Blanc, *Thèse*, Paris, octobre 1976.

Groupe de Recherche n° 4 du C.N.R.S.,
« Physique des Liquides et Électrochimie »,
associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. – *Conductivité électrique dans le système* $AgPO_3$-AgI. Note (*)
de MM. **Jean-Pierre Malugani, Alain Wasniewski, Michel Doreau** et **Guy Robert**,
présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la conductivité électrique des verres appartenant au système $AgPO_3$-AgI a été effectuée. La conductivité atteint une valeur maximale de l'ordre de 10^{-2} $(\Omega.cm)^{-1}$ à 25°C pour une composition égale à 57,5 % en moles de AgI. De plus, l'étude de la conductivité électronique montre que la conduction est de nature essentiellement ionique.

La conductivité électrique des composés vitreux a déjà fait l'objet de nombreuses études. Elles ont porté essentiellement sur les verres à base d'oxyde de métaux alcalins; certains d'entre eux ont été utilisés, malgré des valeurs de conductivité relativement faibles, comme électrolyte dans des batteries sodium-soufre ([1]). En effet, l'utilisation de matériaux vitreux

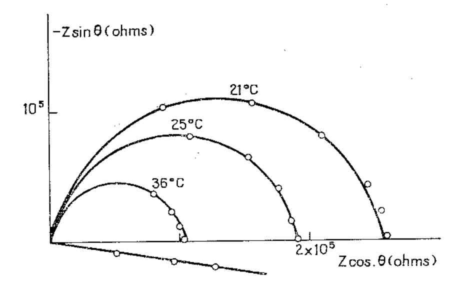


Fig. 1. – Diagrammes d'impédance obtenus à différentes températures avec la cellule Ag/0,10 AgI-0,90 $AgPO_3$/Ag.

comme électrolytes dans des générateurs électrochimiques présente, par rapport à celle de matériaux cristallisés, de nombreux avantages tant au plan technologique qu'électrochimique.

Dans cette perspective, nous nous sommes intéressés aux systèmes $AgPO_3$-AgX avec X = I–Br–Cl. Nous présenterons les résultats relatifs à AgI.

Les mélanges d'iodure d'argent et de phosphate d'argent ([2]) sont portés à fusion entre 500 et 600°C pendant 30 mn; la masse fondue est coulée rapidement dans un moule métallique cylindrique maintenu à la température ambiante. Après polissage des faces du cylindre obtenu, des électrodes métalliques (or ou argent) sont déposées par évaporation sous vide.

La mesure de l'impédance du système est effectuée, en courant alternatif, à l'aide d'un impédancemètre « Radiometer » GB 11 entre 25 et 10^5 Hz avec une intensité de courant voisine de 30 μA dans les domaines de températures compris entre 25 et 120°C pour les verres de composition inférieure à 52,5 % en AgI et entre 25 et 70°C pour les échantillons à teneur en AgI supérieure. Les températures maximales ont été fixées afin d'éviter, d'une part la cristallisation qui entraîne une augmentation rapide de la résistance, et d'autre part la déformation des échantillons.

La méthode du tracé des diagrammes d'impédance complexe a été utilisée pour déterminer la conductivité électrique propre de l'électrolyte; à titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 1 les diagrammes obtenus avec un verre contenant 10 % AgI; on remarque que les courbes représentatives passent par l'origine et que les centres des arcs de cercle se situent sur une demi-droite passant par l'origine et définissant avec l'axe des réels un angle $\simeq$ 10°.

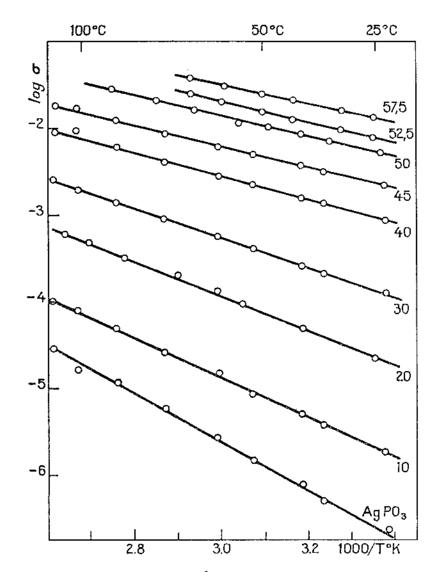


Fig. 2. – Variation de log σ en fonction de 1 000/T pour des verres de composition comprise entre 0 et 57,5 % en moles de AgI.

Nous avons porté sur la figure 2 les variations du logarithme de la conductivité totale en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons de compositions comprises entre 0 et 57,5 % en moles d'iodure d'argent. Les courbes obtenues sont des droites, c'est-à-dire que la conductivité suit une loi d'Arrhénius du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right).$$

Les isothermes de conductivité de la figure 3 montrent une variation importante de la conductivité avec la composition des échantillons. La valeur maximale observée à 25°C est de $1.5.10^{-2}$ $(\Omega.\text{cm})^{-1}$ pour une teneur de 57,5 % en moles d'iodure d'argent. Cette composition semble correspondre à la limite de solubilité de AgI dans $AgPO_3$; en effet, l'analyse RX met en évidence dans les verres à teneur supérieure à 57,5 % la présence de AgI. La valeur maximale est du même ordre de grandeur que celles correspondantes obtenues dans certains verres conducteurs par les ions Ag^+ [(3), (4), (5)] et égale à environ 1/10 de celle du meilleur électrolyte solide. On observe également une variation importante de l'énergie d'activation avec la composition. La courbe représentative passe par un minimum dont l'abscisse correspond à celle du maximum de conductivité. Les valeurs sont comprises entre 5 kcal.mole^{-1} pour l'échantillon le plus conducteur, et

12,7 kcal.mole^{-1} pour $AgPO_3$ pur. Cette dernière valeur est comparable à celles données par Elrikabi [6] et Bartholomew [7].

La conductivité électronique du verre de composition 57,5 AgI-42,5 $AgPO_3$ a été déterminée par la méthode de Wagner [8] en imposant à une cellule C/verre/Ag des tensions

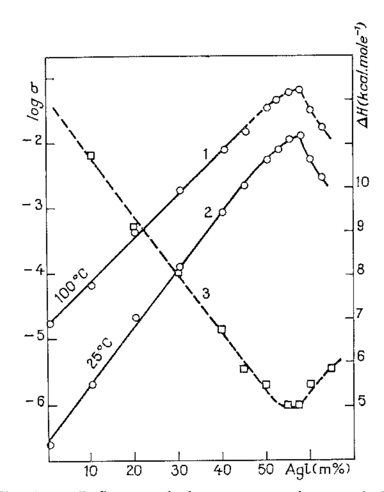


Fig. 3. – Influence de la concentration en AgI : sur la conductivité (courbes 1 et 2); sur l'énergie d'activation (courbe 3).

inférieures au potentiel de décomposition de l'électrolyte (~0,7 V à 25°C). La valeur observée à 50°C est voisine de 10^{-8} $(\Omega.\text{cm})^{-1}$ et peut être considérée comme négligeable devant celle de la conductivité totale.

Le nombre de transport ionique obtenu par la méthode de la f. e. m., avec le couple $C.I_2$/Ag, confirme le fait que la conduction dans ce matériau est essentiellement de nature ionique.

(*) Séance du 31 mai 1976.

(1) F. Y. Tsang, *U.S.P.O.*, n° 3.829.331, août 1974.
(2) C. Martin, *Thèse*, Grenoble, 1972.
(3) D. Kunze, *Fast Ion Transports in Solids*, W. Van Gool, Ed., 1973, p. 405.
(4) Y. Kawamoto, N. Nagura et S. Tsuchihashi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57, (11), 1974, p. 489.
(5) B. Scrosati, A. Ricci et M. Lazzari, *J. Appl. Electrochem.*, 6, (3), 1976, p. 237.
(6) A. Elrikabi, *D.E.A.*, Grenoble, 1975.
(7) R. F. Bartholomew, *J. Non-Crystalline Solids*, 12, 1973, p. 321.
(8) C. Wagner, 7e *C.I.T.C.E.*, 1955, p. 361.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude cristallochimique et magnétique de* Cs_2CuF_4 : *un ferromagnétique à caractère bidimensionnel.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Dance**, **Jean Grannec** et **Alain Tressaud**, présentée par M. Henri Moureu.

Un nouveau fluorure ferromagnétique de type Heisenberg bidimensionnel a été préparé : Cs_2CuF_4. Les données cristallographiques ont été précisées par isotypie avec K_2CuF_4. Le paramétrage de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ par un développement en série à haute température a permis de déterminer la valeur de l'intégrale d'échange intracouche : $J/k = 8,3$ K.

Le caractère bidimensionnel des fluorures de formule générale A_2MF_4 (A^I : élément alcalin, M^{II} : élément 3 *d*) a fait l'objet d'un grand nombre d'études ces dernières années. Presque toujours ces composés sont caractérisés par un antiferromagnétisme bidimensionnel pour lequel K_2NiF_4 fait figure d'exemple-type (1).

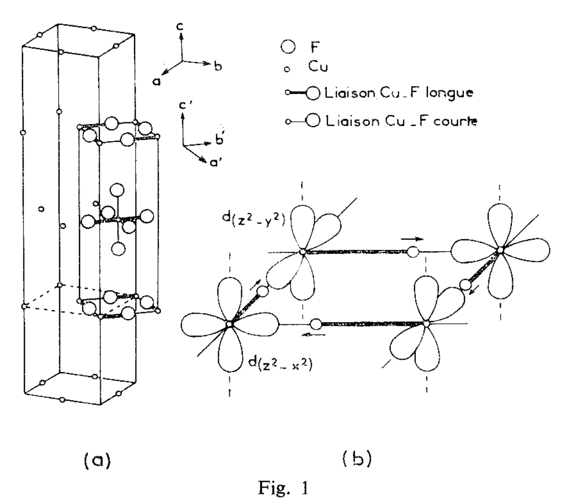


Fig. 1

(*a*) Relations entre les deux mailles cristallines de K_2CuF_4 (12);
(*b*) Schéma des orbitales mises en jeu dans les couplages magnétiques [(11), (18)].

Les composés A_2CuF_4 (A = K, Rb, Tl), signalés pour la première fois par K. Knox (2) dans le cas du potassium, puis par W. Rüdorff et coll. pour le thallium et le rubidium [(3)-(5)], présentent en revanche des propriétés ferromagnétiques à caractère bidimensionnel [(6)-(11)].

Cette Note est relative à la préparation, l'étude cristallochimique et magnétique de Cs_2CuF_4.

PRÉPARATION ET ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE. — Cs_2CuF_4 est préparé après broyage en boîte à gants par synthèse directe à 550°C pendant 15 h en tube d'or scellé sous argon; la réaction est suivie d'un recuit de 20 h à 500°C. Cs_2CuF_4 se présente sous forme d'une poudre vert pâle hygroscopique. Son spectre de diffraction X a été indexé par isotypie avec celui de K_2CuF_4.

K. Knox a déterminé en 1959 la structure de K_2CuF_4 par analogie avec celle de K_2NiF_4 (2). Il cristallise dans le système quadratique avec les paramètres $a' = 4{,}155$ Å et $c' = 12{,}74$ Å. Récemment D. Babel (12) a montré que l'indexation complète du spectre de K_2CuF_4 nécessitait des paramètres plus grands

$$a = \sqrt{2}\,a' = 5{,}858\text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 2c' = 25{,}42\text{ Å}.$$

Les octaèdres $(CuF_6)^{4-}$ présentent une déformation quadratique, l'axe d'élongation étant alternativement dirigé selon Ox et Oy (*fig.* 1). Le spectre de Cs_2CuF_4 s'indexe dans

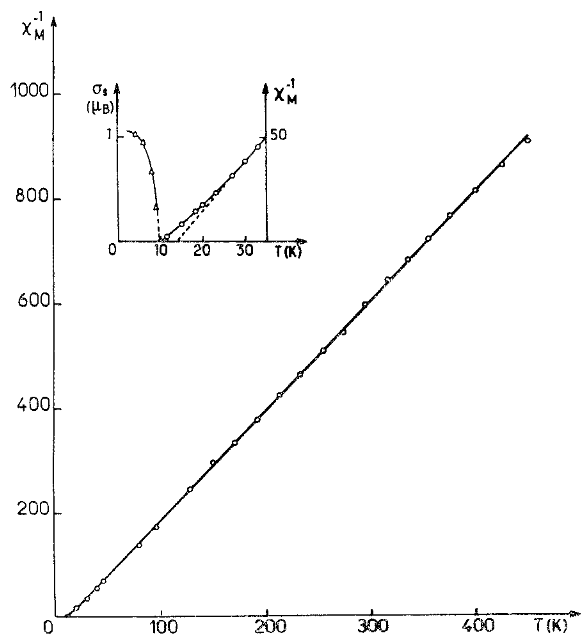


Fig. 2. — Variations avec la température de l'aimantation à saturation et de l'inverse de la susceptibilité magnétique de Cs_2CuF_4.

le groupe spatial quadratique $I\bar{4}c2$ avec les paramètres $a = 6{,}234 \pm 0{,}008$ Å et $c = 28{,}06 \pm 0{,}01$ Å ($d_{calc.} = 4{,}93$; $d_{exp.} = 4{,}89$; $Z = 8$). Nous n'avons pas retrouvé la variété hexagonale de Cs_2CuF_4, brièvement signalée par O. Schmitz-Dumont et coll. lors de l'étude de l'absorption optique des fluorures de cuivre divalent (13).

Étude magnétique. — Les mesures magnétiques ont été réalisées de 4,2 à 450 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant et d'une balance de type Faraday. La courbe de variation de l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température est donnée à la figure 2, elle rend compte des propriétés ferromagnétiques de Cs_2CuF_4. Dans le domaine paramagnétique la constante de Curie expérimentale pour la partie linéaire $C = 0{,}468$ est en bon accord avec les valeurs généralement déterminées pour les composés fluorés du cuivre divalent. L'extrapolation de la droite donne la valeur de la constante de Weiss $\theta = +14$ K. Dans le domaine ferromagnétique la valeur de l'aimantation à saturation s'avère égale à 1,02 μ_B/mole à 4,2 K. La température de Curie déterminée par la méthode de Belov (14) et Kouvel (15) est $T_C = 9{,}8 \pm 0{,}3$ K.

Le caractère ferromagnétique bidimensionnel de Cs_2CuF_4 a été étudié sur la base de développements en série de haute température par analogie avec les propriétés magnétiques des phases K_2CuF_4 et Rb_2CuF_4. Dans le cas d'un système de type Heisenberg bidimensionnel, la susceptibilité magnétique peut en effet être calculée à l'aide de développements de la forme

$$\chi\frac{T}{C} = 1 + \sum_{n \geqq 1} \frac{\alpha_n}{2^n n!}\left(\frac{J}{kT}\right)^n$$

où J/k est l'intégrale d'échange, C, la constante de Curie et α_N les coefficients d'expansion de la série, qui ont été calculés par G. A. Baker et coll. [16] dans le cas d'un système de

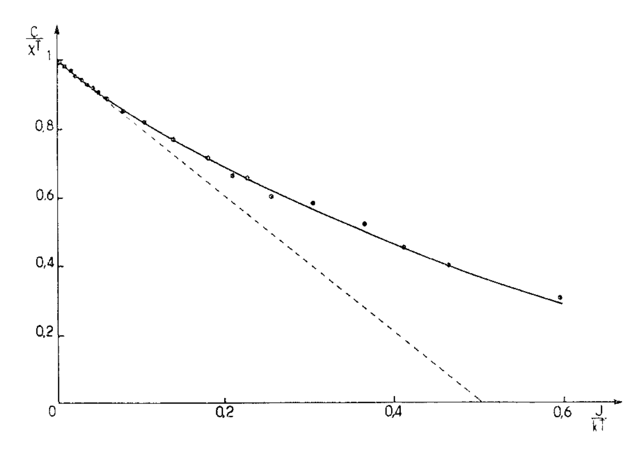


Fig. 3. — Paramétrage de la courbe thermomagnétique : la courbe en trait plein est la courbe théorique calculée à partir des coefficients de Baker; les points expérimentaux ont été ramenés sur la courbe au moyen du facteur d'échelle $J/k\,T_C$; la droite en pointillés représente les valeurs obtenues dans l'approximation du champ moléculaire :

$$\frac{C}{\chi T} = 1 - \frac{2J}{kT}$$

spins $S = 1/2$ en coordinence plan carré. Sur la figure 3 est représentée la courbe théorique $C/\chi T = f(J/kT)$ calculée à partir des coefficients de Baker, ainsi que les points expérimentaux obtenus pour diverses valeurs de $C/\chi T = f(T_c/T)$ et amenés à coïncider avec la courbe théorique au moyen d'un facteur d'échelle qui est égal au rapport $J/k\,T_c$. Dans le cas de Cs_2CuF_4 ce facteur est de 0,85, valeur dont on peut déduire l'intégrale d'échange intracouches $J/k = 8,3$ K. Elle est proche de celle trouvée pour K_2CuF_4 ($J/k \simeq 11$ K) par la même méthode [6] et par diffusion inélastique de neutrons [17].

Ce type d'interactions ferromagnétiques a été interprété par D. I. Khomskii et K. I. Kugel [18] dans le cas de K_2CuF_4. Elles résultent de transferts électroniques d'orbitales $d_{(z^2-x^2)}$ et $d_{(z^2-y^2)}$ pleines sur leurs homologues voisines vides (*fig.* 1 *b*). Ce modèle, en accord avec les résultats de D. Babel [12] a été confirmé par L. C. Gupta et coll. par RMN sur Rb_2CuF_4 [11].

Cs_2CuF_4 constitue donc dans la série A_2CuF_4 (A = K, Rb, Tl, Cs) un nouvel exemple de composé fluoré ferromagnétique de type Heisenberg bidimensionnel. Le ferromagnétisme bidimensionnel est beaucoup plus rare en fait pour les dérivés fluorés du cuivre, que pour les composés chlorés ou bromés à couches du chrome ou du cuivre divalents A_2CrCl_4 ([19]), A_2CuCl_4 ([20]), (A = K, Rb, Tl, Cs), Rb_2CuBr_4 ([20]) et $(C_nH_{2n+1})(NH_3)CuX_4$ (X = Cl, Br) ([20]).

(*) Séance du 17 mai 1976.

([1]) R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim et G. Shirane, *Phys. Rev.*, 1 B, 1970, p. 2211.
([2]) K. Knox, *J. Chem. Phys.*, 10 (4), 1959, p. 991.
([3]) W. Rüdorff et D. Babel, *Naturwiss.* 49, 1962, p. 230.
([4]) W. Rüdorff, G. Lincke et D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 320, 1963, p. 150.
([5]) D. Babel, *Angew. Chem.*, 8, 1966, p. 451.
([6]) I. Yamada, *J. Phys. Soc. Japan*, 28, 1970, p. 1585 et 33, 1972, p. 979.
([7]) K. Shimohigashi, I. Yamada et K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 31, 1971, p. 941.
([8]) Le dang khoi et P. Veillet, *Phys. Rev.*, *B* 11, 1975, p. 4128.
([9]) I. Yamada et M. Ikebe, *J. Phys. Soc. Japan*, 33, 1971, p. 1334.
([10]) K. Hirakawa et H. Ikeda, *J. Phys. Soc. Japan*, 33, 1972, p. 1483.
([11]) L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, S. D. Damle, U. R. K. Rao, Le dang khoi et P. Veillet, *J. Magn. Reson.*, 17, 1975, p. 41.
([12]) D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409, 1974, p. 11.
([13]) O. Schmitz-Dumont et D. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355, 1967, p. 280.
([14]) K. P. Belov et A. W. Goryaga, *Fiz. Met. Metall.*, 2, 1956, p. 3.
([15]) J. S. Kouvel, *Gen. Electr. Res. Lab.*, Report n° 57, RL, 1957, p. 1799.
([16]) G. A. Baker Jr., H. E. Gilbert, J. Eve et G. S. Rushbrooke, *Phys. Letters*, 25 *A*, (3), 1967, p. 207.
([17]) S. Funahashi, F. Moussa et M. Steiner, *Sol. State Commun.*, 18, 1976, p. 433.
([18]) D. I. Khomskii et K. I. Kugel, *Sol. State Commun.*, 13, 1973, p. 763.
([19]) A. K. Gregson, P. Day, D. H. Leech, M. J. Fair et W. E. Gardner, *J. Chem. Soc.* (*Dalton Trans.*), 13, 1975, p. 1306.
([20]) L. J. De Jongh et A. R. Miedema, *Adv. in Phys.*, 23, 1974, p. 108.

Laboratoire de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération*,
33405 *Talence.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Système* Na_3PO_4-$Cd_3(PO_4)_2$: *diagramme de phase et étude cristallochimique des orthophosphates doubles.* Note (*) de MM. **Abdel-Wahab Kolsi, Alfred Erb** et **William Freundlich**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système Na_3PO_4-$Cd_3(PO_4)_2$ par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température a permis d'établir le diagramme de phase et d'identifier quatre orthophosphates doubles : $NaCdPO_4$, $Na_3Cd_9(PO_4)_7$, 3 Na_3PO_4, 17 $Cd_3(PO_4)_2$ et $Na_6Cd_9(PO_4)_8$. Ce dernier composé est stable à haute température.

L'étude du système Na_3PO_4-$Zn_3(PO_4)_2$ ([1]) a permis de mettre en évidence plusieurs orthophosphates doubles et un domaine très étendu de Na_3PO_4-β. Cette phase cubique est stabilisée par l'addition de l'orthophosphate de zinc. Nous avons étendu ce travail au système Na_3PO_4-$Cd_3(PO_4)_2$.

L'orthophosphate $Cd_3(PO_4)_2$ est préparé par réaction dans l'état solide entre $NH_4H_2PO_4$ et $CdCO_3$ avec des recuits et des broyages alternés à 800°C ([2]).

TABLEAU I

$NaCdPO_4$ (I)

d (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀
4,657	35	2,086	5	2,661	60	1,641	8
4,525	72	1,941	28	2,591	28	1,569	15
3,886	3	1,903	33	2,495	5	1,552	14
3,814	14	1,706	11	2,466	5	1,531	11
3,522	7	1,752	8	2,265	13	1,510	7
2,808	73	1,732	7	2,156	3	1,468	11
2,779	100	1,698	7	2,123	22	1,456	8

$Na_3Cd_9(PO_4)_7$ (II)

d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
8,77	11	3,001	11	2,325	11	4,018	26	2,754	29	1,923	6
7,56	11	2,966	49	2,245	11	3,910	3	2,699	3	1,883	17
6,37	8	2,949	31	2,194	6	3,843	20	2,627	26	1,786	29
5,93	6	2,928	23	2,167	9	3,779	29	2,575	54	1,865	20
5,73	11	2,906	54	2,132	17	3,388	66	2,519	11	1,846	17
5,54	8	2,876	17	2,056	4	3,275	31	2,479	17	1,832	9
4,66	8	2,837	45	2,002	14	3,229	34	2,414	3	1,820	9
4,140	6	2,797	17	1,988	11	3,122	100	2,363	9	1,803	14
4,110	8	2,769	29	1,953	3						

RÉACTION DANS L'ÉTAT SOLIDE. — L'étude met en évidence trois orthophosphates doubles pour 50, 75 et 85 moles % de $Cd_3(PO_4)_2$. Ils sont obtenus par recuit des mélanges stœchiométriques à 800°C pendant 12 h (spectres de diffraction X, tableaux I, II).

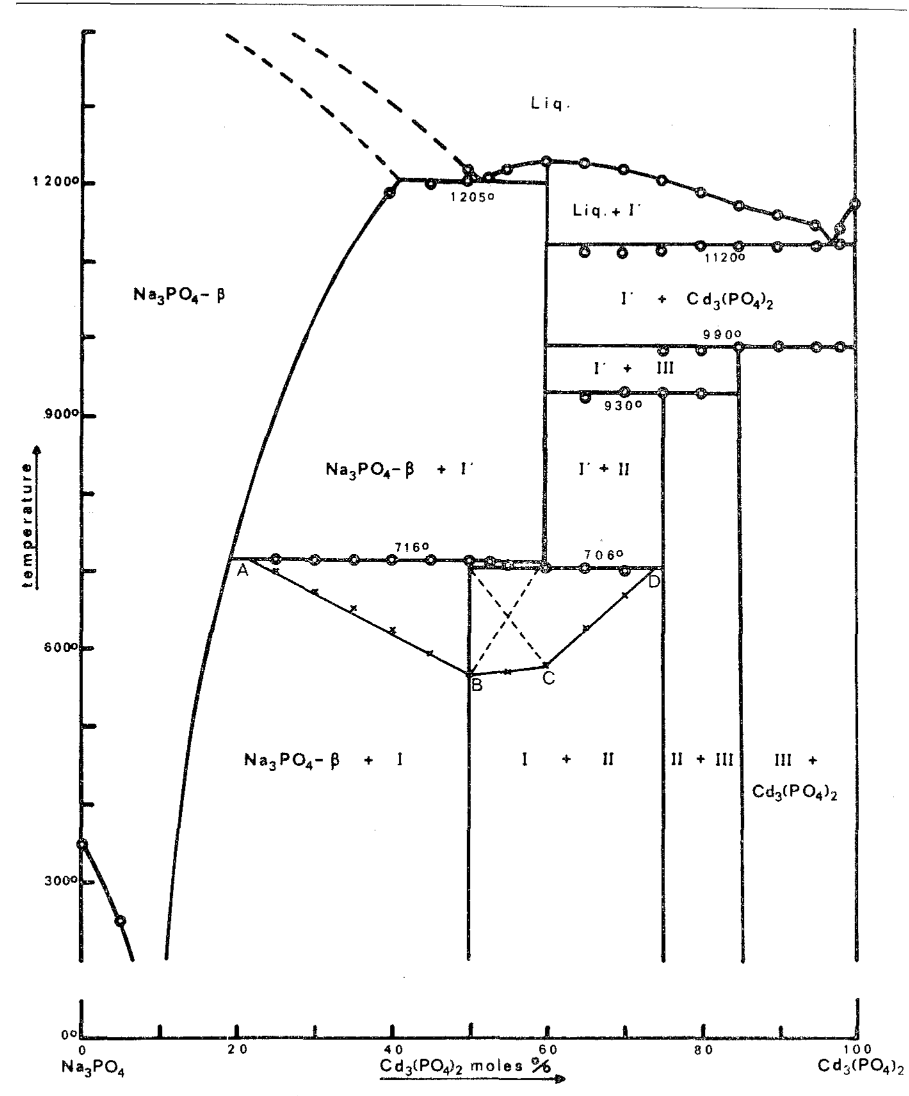


Diagramme de phase Na_3PO_4-$Cd_3(PO_4)_2$

I : $NaCdPO_4$; I' : $Na_6Cd_9(PO_4)_8$; II : $Na_3Cd_9(PO_4)_7$; III : 3 Na_3PO_4, 17 $Cd_3(PO_4)_2$

A, B, C, D : courbes de Tammann.

L'orthophosphate de cadmium stabilise la forme haute température de Na_3PO_4. Elle est homogène entre 7 et 12 moles % de $Cd_3(PO_4)_2$.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE. — Elle a permis d'établir tous les paliers d'invariance et les liquidus.

Le diagramme de phase (*fig.*) confirme l'existence des trois composés identifiés par réaction dans l'état solide, et révèle en plus une quatrième phase stable à haute température pour 60 moles % de $Cd_3(PO_4)_2$.

TABLEAU II

$3\,Na_3PO_4,\ 17\,Cd_3\,(PO_4)_2$ (III)

d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
8,39	17	3,226	71	2,360	13	4,008	92	2,760	100	1,929	17
7,54	46	3,137	62	2,287	4	3,870	4	2,657	8	1,901	4
5,53	21	3,025	8	2,251	12	3,772	54	2,577	96	1,876	62
5,05	4	2,999	33	2,233	8	3,544	4	2,517	46	1,859	46
4,46	8	2,941	54	2,132	42	3,424	8	2,483	21	1,845	29
4,32	4	2,895	21	2,100	8	3,355	12	2,446	4	1,807	25
4,19	8	2,796	62	2,012	67	3,299	42	2,416	12		

$Na_6\,Cd_9\,(PO_4)_2$ (I′)

d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
4,604	7	2,668	100
3,903	3	2,209	11
3,677	4	1,851	9
2,882	96		

Les composés $NaCdPO_4$ (I), $Na_3Cd_9\,(PO_4)_7$ (II) et $3\,Na_3PO_4,\ 17\,Cd_3\,(PO_4)_2$ (III) se décomposent respectivement à l'état solide à 716, 930 et 990°C :

$$9\,NaCdPO_4 \rightleftarrows Na_3PO_4-\beta+Na_6Cd_9\,(PO_4)_8,$$

$$5\,Na_3Cd_9\,(PO_4)_7 \rightleftarrows 3\,Na_3\,PO_4,\ 17\,Cd_3\,(PO_4)_2+Na_6Cd_9\,(PO_4)_8,$$

$$3\,Na_3PO_4,\ 17\,Cd_3\,(PO_4)_2 \rightleftarrows Cd_3\,(PO_4)_2+Na_3Cd_9\,(PO_4)_8.$$

L'orthophosphate double $Na_6Cd_9\,(PO_4)_8$ (I′) n'est stable qu'à partir de 706°C; il fond à 1 230°C.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide présente deux eutexies à 1 205 et 1 120°C :

$$Na_3\,PO_4-\beta+Na_6Cd_9\,(PO_4)_8 \rightleftarrows \text{Liq.},$$

$$Na_6Cd_9\,(PO_4)_8+Cd_3\,(PO_4)_2 \rightleftarrows \text{Liq.}$$

DIFFRACTION X HAUTE TEMPÉRATURE. — L'étude des spectres de diffraction X des échantillons entre 0 et 80 moles % de $Cd_3\,(PO_4)_2$ en fonction de la température a permis de délimiter le domaine de Na_3PO_4-β, d'identifier la phase $Na_6Cd_9\,(PO_4)_8$ (I′) (spectre de diffraction X, tableau II) et de confirmer les réactions de décomposition à l'état solide des trois autres composés.

Le système Na_3PO_4-$Cd_3\,(PO_4)_2$ comme le système Na_3PO_4-$Zn_3\,(PO_4)_2$ présente deux faits remarquables :

– l'existence de plusieurs orthophosphates doubles;

– un domaine de Na_3PO_4-β très étendu. A 1 200°C cette phase cubique subsiste jusqu'à 45 moles % de $Cd_3(PO_4)_2$.

(*) Séance du 31 mai 1976.

(1) A. W. Kolsi, A. Erb et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 575.
(2) J. J. Brown et F. A. Hummel, *J. Electro. Soc.*, décembre 1963, p. 1218-1223.

Laboratoire de Chimie minérale,
E.R. 9 C.N.R.S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 54, 2e étage,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur un promoteur organo-lithien bifonctionnel soluble en milieu non polaire.* Note (*) de MM. **Pierre Lutz**, **Émile Franta** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la préparation d'un promoteur anionique bifonctionnel lithié soluble dans les milieux non polaires et utilisable pour l'amorçage de la polymérisation de monomères tels que le styrène et les diènes.

Il est bien connu que la polymérisation anionique du butadène et de l'isoprène ne conduit à des teneurs élevées en enchaînements 1.4 que si le milieu solvant est non polaire et si le contre-ion choisi est le lithium. Cela pose un sérieux problème dès lors que l'on désire faire appel à des promoteurs bifonctionnels, en vue de la préparation d'élastomères thermoplastiques, de polydiènes téléchéliques ou de réticulats-modèle : Aucun promoteur dilithien satisfaisant n'a pu être obtenu jusqu'ici en solution dans un solvant non polaire, en dépit de très nombreux travaux réalisés avec cet objectif. On a essayé de tourner la difficulté en opérant en présence de faibles quantités d'additifs polaires [(1), (2)] (anisole, triéthylamine) mais cela porte un préjudice certain à la stéréorégularité des polydiènes obtenus.

TABLEAU I

Données relatives aux polymères obtenus selon la méthode décrite

N°	Polymère	M_{th}	$M_{w,DDL}$	$M_{w,GPC}$	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n
2152.....	polystyrène	10 000	10 000	10 000	8 500	1,19
2154.....	polyisoprène	20 000	26 300	26 000		
2155.....	polystyrène	19 700	17 600	17 800	14 100	1,26
2159.....	«	19 700	23 800	22 200	16 900	1,31
2162 (*)..	«	11 700	13 900	14 900	12 600	1,18

(*) Échantillon préparé à partir du mélange DVB 71 % (*m*), 15 % (*p*).

On a également tenté de réaliser l'amorçage en milieu hétérogène, en utilisant de très fines suspensions de lithium chimiquement pur, et en séparant — pour autant que cela soit possible — les phases d'amorçage et de propagation par un choix judicieux des conditions de température (3). Cette méthode donne de bons résultats, mais la polydispersité des échantillons obtenus est assez élevée, en raison de l'amorçage hétérogène de la polymérisation.

Dans cette Note nous présentons un nouveau promoteur anionique dilithien soluble en milieu non polaire, qui semble donner de bons résultats.

Le principe de la méthode consiste à faire réagir en milieu benzène ou heptane du butyl-, lithium sur du *m*-divinylbenzène en proportions stœchiométriques (2 BuLi pour 1 DVB) et à une température telle que la réaction de propagation [qui conduirait à un microgel (4)] ne soit pas à redouter. Une fois cette réaction achevée on porte la solution à la température choisie pour la polymérisation, et on ajoute le monomère : styrène, butadiène ou isoprène. La polymérisation se déroule normalement et conduit à des chaînes polymériques comportant des sites organolithiés à leurs deux extrémités.

Trois conditions doivent être observées :

– la concentration en DVB doit être suffisamment faible pour que soient diminués les risques de formation d'un microgel de poly-DVB;

– l'isomère méta du DVB seul convient, car les deux doubles liaisons ne sont pas conjuguées entre elles et peuvent être considérées comme équiréactives (5);

– le sec-butyl-lithium est connu pour être plus réactif que le *n*-butyl-lithium (6) et doit donc être préféré à ce dernier.

TABLEAU II

Essais de polycondensation du polystyrène bicarbanionique par le dibromo-p-xylène

N°	M_w précurseur	M_w produit final	Taux de réaction	Rayon de giration mesuré	Rayon de giration calculé (*)
2152......	10 000	3 400 000	0,997	1 200	1 327
2162 (**)..	13 900	2 140 000	0,993	960	977

(*) Calculé selon la relation $(R^2)^{1/2} = 9,45.10^{-2}\, M^{0,635}$ valable pour le polystyrène en solution dans le THF (8).

(**) Échantillon préparé à partir du mélange DVB 71 % (*m*), 15 % (*p*).

Kamienski (2) a lui aussi étudié la réaction du *m*-DVB sur le butyl-lithium, mais en présence d'une proportion notable de triéthylamine. Le promoteur ainsi obtenu conduit à des produits fortement polydispersés et l'additif polaire abaisse la stéréorégularité des polydiènes préparés.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent se résumer ainsi :

– *Efficacité.* – Les masses moléculaires des polymères obtenus sont très voisines des valeurs calculées, ce qui implique un amorçage rapide et quantitatif, et une fonctionnalité égale à deux (tableau I).

– *Stéréorégularité des polydiènes obtenus.* – Déterminée par résonance magnétique nucléaire, la teneur en enchaînements 1.4 est pratiquement identique à celle des polydiènes amorcés par le butyl-lithium lui-même (7).

– *Polydispersité.* – L'examen des diagrammes de GPC indique que la polydispersité est à peine plus élevée que lorsque le butyl-lithium est utilisé comme promoteur. Les courbes sont symétriques.

– *Fonctionnalité des produits obtenus.* – La réaction de « polycondensation » de nos polystyrènes préparés selon la méthode décrite avec du dibromo-*p*-xylène, en proportions stœchiométriques, conduit à un accroissement très important de la masse moléculaire, ce qui exclut l'existence dans le milieu réactionnel de macromolécules monocarbanioniques. D'autre part si certaines des molécules de polymère étaient tri- ou pluricarbanioniques la réaction avec le dibromo-*p*-xylène devrait conduire à la formation de gel, ce qu'en aucun cas nous n'avons observé. Un argument supplémentaire en faveur de la linéarité des chaînes obtenues est apporté par les mesures de rayon de giration effectuées sur les produits résultant de cette polycondensation. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de polystyrènes linéaires de même masse (tableau II).

On peut donc considérer que la méthode proposée conduit effectivement à la formation d'un promoteur anionique bifonctionnel soluble en milieu non polaire, et capable d'amorcer dans de bonnes conditions la polymérisation de monomères tels que styrène et diènes.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) L. J. Fetters et M. Morton, *Macromolecules*, 2, (5), 1969, p. 453.
(2) C. W. Kamienski, *Symposium on Anionic Polymerization*, Akron, 1970.
(3) Brevets français, B. François, M. Vernois et E. Franta, n° 75.03.890 (7-2-1975); B. François, P. Martin, M. Vernois et E. Franta, n° 75.03.891 (7-2-1975).
(4) H. Eschwey, M. L. Hallensleben et W. Burchard, *Makromol. Chem.*, 173, 1973, p. 235.
(5) D. J. Worsfold, J. G. Zilliox et P. Rempp, *Canad. J. Chem.*, 47, (18), 1969, p. 3379.
(6) H. L. Hsieh, *J. Polym. Sc.*, A 3, 1965, p. 163.
(7) S. Bywater, *Advanced Polym. Sc.*, 4, 1965, p. 66.
(8) C. Strazielle et J. Herz, *Europ. Polym. J.* (à paraître).

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C.N.R.S.,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Coordination de constituants des acides nucléiques avec des métaux de transition* (1). *Complexes des 5′-monophosphates d'uridine avec le cobalt* (II) *et le manganèse* (II), *d'adénosine avec le cobalt* (III) *et de cytidine avec le cuivre* (II). Note (*) de MM. **Alain Mosset, Jean-Jacques Bonnet** et **Jean Galy**, présentée par M. Fernand Gallais.

Quatre composés inédits de coordination des métaux de transition avec des constituants d'acides nucléiques ont été préparés, isolés à l'état cristallisé et leur composition déterminée Co (5′-UMP) $(H_2O)_7$, Mn (5′-UMP) (2.2′-bipyridine) $(H_2O)_5$, Co (5′-AMP) Cl $(NH_3)_6$ $(H_2O)_5$ et Cu_3 (5′-CMP)$_2$ (2.2′-bipyridine)$_3$ $(NO_3)_2$ $(H_2O)_{10}$. L'étude radiocristallographique de monocristaux de ces quatre nouveaux complexes a permis de préciser les constantes cristallographiques de leurs mailles cristallines.

Dans le cadre des travaux entrepris au laboratoire sur les composés d'intérêt biologique, la coordination des constituants des acides nucléiques avec des métaux de transition est largement développée, en raison de l'importance des effets des ions métalliques sur la double hélice de l'ADN. L'effort de systématisation entrepris vise à préciser, par des techniques cristallographiques, les sites de liaison des métaux avec les différents constituants de l'ADN.

Le rôle biologique essentiel des métaux de transition en tant que centres actifs des métallo-enzymes (2) a été maintes fois constaté. Toutefois, en raison de la grande complexité des systèmes biologiques, peu de renseignements sont disponibles sur leur mode d'action au niveau moléculaire.

La présente Note rapporte la synthèse et l'étude de quatre nouveaux complexes de nucléotides avec des métaux de transition ayant une grande importance biologique (9) :

Co (5′-UMP) $(H_2O)_7$ noté Co (II)-5′ UMP;

Mn (5′-UMP) (2.2′-bipyridine) $(H_2O)_5$ noté Mn (II)-5′ UMP;

Co (5′-AMP) Cl $(NH_3)_6$ $(H_2O)_5$ noté Co (III)-5′ AMP;

Cu_3 (5′-CMP)$_2$ (2.2′ bipyridine)$_3$ $(NO_3)_2$ $(H_2O)_{10}$ noté Cu (II)-5′ CMP.

Le cobalt est bien connu en tant qu'ion central dans les cobalamines (vitamine B_{12}). Par ailleurs, il peut activer certaines enzymes, en particulier le système arginase (3). Le manganèse occupe une situation à part dans la biochimie des métaux de transition. En effet, l'ion Mn (II) semblerait se lier préférentiellement aux coordinats faiblement donneurs tels que les groupements phosphate. Ceci lui confère des propriétés assez proches de celles du magnésium (II) qu'il peut remplacer dans les systèmes biologiques. Par ailleurs, de nombreuses expériences, tant *in vivo* que *in vitro*, montrent son rôle dans l'activation d'un certain nombre de systèmes enzymatiques [(4), (5)]. Le cuivre est un constituant essentiel de certaines enzymes où il est essentiel à leur activité (cytochrome-oxydase) (6). En outre, plusieurs protéines contenant du cuivre, telle l'érythrocupréine, ont été isolées (7).

Synthèses-analyses. — 1. Co (II)-5′ UMP. — Ce composé est préparé, à pH = 6, par mélange de solutions aqueuses de chlorure de cobalt (II) et de sel de sodium de l'uridine 5′-monophosphate dans le rapport molaire 1/1. La solution obtenue laisse

déposer, au bout de deux mois, de petites aiguilles roses stables à l'air. L'analyse chimique (tableau I) montre qu'il s'agit bien d'un complexe 1 : 1, de formule globale : Co (5'-UMP) $(H_2O)_7$.

2. Mn (II)-5' UMP. — Des solutions aqueuses, à pH = 7, de nitrate de manganèse (II), de 2.2'-bipyridine et de sel de sodium de l'uridine 5'-monophosphate sont préparées. Le mélange effectué correspond aux proportions 1-1-1. Le complexe cristallise sous forme de très longues aiguilles jaunes. L'analyse chimique indique comme formule (tableau I) Mn (5'-UMP) (2.2'-bipyridine) $(H_2O)_5$.

3. Co (III)-5' AMP. — Le complexe $Co(NH_3)_6Cl_3$, préparé par la technique de Bjerrum [8], sert de produit de départ.

TABLEAU I

Les dosages de ces éléments ont été effectués par le service de microanalyse du C.N.R.S.

	C		H		N		P		Métal		Cl	
	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
Co (II)-5'UMP	21,21	21,30	4,91	4,43	5,50	5,39	6,08	6,29	11,57	10,62	–	–
Mn (II)-5'UMP	36,46	36,34	4,64	4,60	8,96	9,06	4,95	5,21	8,79	8,74	–	–
Co (III)-5'AMP	18,94	19,46	6,31	5,95	24,30	24,83	4,88	5,06	9,30	9,13	5,56	6,13
Cu (II)-5'CMP	35,85	35,62	4,36	4,44	12,21	12,18	3,86	4,01	11,87	11,85	–	–

TABLEAU II

Complexes	Co (II)-5'UMP	Mn (II)-5'UMP	Co (III)-5'AMP	Cu (II)-5'CMP
Couleur des cristaux	rose	jaune	orange	bleu
Paramètres cristallographiques	a = 28,65 (2) Å b = 14,39 (1) Å c = 4,764 (5) Å β = 90,7 (5)°	a = 35,12 (4) Å b = 86,3 (1) Å c = 6,770 (5) Å –	a = 29,98 (3) Å b = 37,53 (4) Å c = 6,883 (5) Å –	a = 23,97 (2) Å b = 11,67 (1) Å c = 23,81 (2) Å β = 98,5 (5)°
Extinctions systématiques	$hkl : h+k \neq 2n$	$h00 : h \neq 2n$ $0k0 : k \neq 2n$ $00l : l \neq 2n$	$h00 : h \neq 2n$ $0k0 : k \neq 2n$ $00l : l \neq 2n$	$hkl : h+k \neq 2n$
Groupes spatiaux	C 2, C m ou C $2/m$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	C 2, C m ou C $2/m$
ρ_{exp}, (g/cm³)	1,73 (1)	1,61 (1)	1,66 (1)	1,61 (1)
ρ_x (g/cm³)	1,72	1,62	1,63	1,62
Z	4	32	12	4

Un mélange de solutions aqueuses, à pH = 6, de ce complexe et du sel de sodium de l'adénosine 5'-monophosphate, dans un rapport molaire 1/1, est réalisé. La solution est chauffée à 60°C pendant 1 h, puis soumise à évaporation lente à température ambiante. De très fines aiguilles orange se déposent. Une recristallisation dans une solution d'ammoniaque diluée (pH = 8) conduit à l'obtention de belles lamelles. L'analyse chimique (tableau I) conduit à la formule globale Co (5'-AMP) Cl $(NH_3)_6$ $(H_2O)_5$.

4. Cu (II)-5' CMP. — La préparation est identique à celle du complexe Mn (II)-5' UMP. De minces plaquettes bleues, en forme de fer de lance et rassemblées en « oursins », cristallisent au bout de quelques jours. L'analyse chimique conduit à la formule globale (tableau I) Cu_3 $(5'\text{-CMP})_2$ $(2.2'\text{-bipyridine})_3$ $(NO_3)_2$ $(H_2O)_{10}$.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — L'étude radiocristallographique conduite sur chambre de précession a permis de préciser les mailles cristallines. La radiation utilisée provenait d'une anticathode de cuivre (CuKα). Le tableau II rassemble les paramètres cristallographiques de ces complexes ainsi que les extinctions systématiques observées et les groupes spatiaux qu'elles impliquent. Il permet par ailleurs une comparaison entre les masses volumiques expérimentales ($\rho_{exp.}$) et les masses volumiques calculées (ρ_x) à partir du volume de la maille cristalline, de la masse moléculaire et du nombre Z de motifs contenus dans la maille. Les mesures des masses volumiques ont été effectuées par flottation dans un mélange de 1,1,2,2-tétrabromoéthane et de tétrachlorure de carbone.

En conclusion, cette étude met en évidence l'existence de quatre nouveaux complexes de métaux de transition avec des nucléotides et précise leurs mailles cristallines. Les déterminations structurales fines de ces complexes, qui apporteront des informations précises sur les sites de liaisons des métaux de transition sur les nucléotides, sont actuellement en cours.

(*) Séance du 17 mai 1976.

(1) J.-J. BONNET, Y. JEANNIN et A. MOSSET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 827.
(2) D. R. WILLIAMS, *The Metals of Life*, Van Nostrand, Londres, 1971.
(3) A. B. ANDERSON, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 139.
(4) J. B. SUMMER et K. MYRBÄCK, *The Enzymes*, Academic Press, New York, 1950.
(5) M. B. CHENOWETH, *Pharmacol. Rev.*, 8, 1956, p. 57.
(6) D. E. GRIFFITHS et D. C. WHARTON, *Biochem. Biophys. Research Comm.*, 4, 1961, p. 151.
(7) H. MARKOWITZ, G. E. CARTWRIGHT et M. M. WINTROBE, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 40.
(8) J. BJERRUM et J. P. MCREYNOLDS, *Inorganic Syntheses*, McGraw-Hill, New York, 2, 1946, p. 217.
(9) Dans ces complexes les nucléotides jouent le rôle de coordinats anioniques d'électrovalence 2^-.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. 4142,
31030 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Composition des gaz permanents issus de la pyrolyse du polychlorure de vinyle.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une comparaison est établie entre le volume et la composition des gaz issus de la pyrolyse fractionnée et de la pyrolyse à différentes températures du chlorure de polyvinyle (PVC). L'importance de H_2, CH_4, C_2H_4 et des autres hydrocarbures (alcanes, alcènes, etc.) est soulignée en raison de leur contribution aux phénomènes de combustion.

Les phénomènes désignés par pyrolyse sont différents les uns des autres selon les conditions qui sont choisies pour l'expérimentation, ce qui conduit à interpréter diversement les résultats obtenus. L'étude de la combustion des matériaux devient dès lors délicate si l'on admet qu'elle intervient à partir des produits issus de la pyrolyse. En choisissant tout d'abord le polychlorure de vinyle, qui fait l'objet d'une recherche coopérative sur programme au C.N.R.S., il nous a semblé opportun de connaître la composition des gaz permanents résultant de sa pyrolyse, en opérant sous vide et en choisissant les deux conditions extrêmes que l'on puisse envisager :

— d'une part, par « pyrolyse fractionnée », en soumettant une prise d'essai à des températures croissantes, par paliers de 100 en 100°C, jusqu'à 1 000°C; ce qui a l'inconvénient de favoriser la séparation progressive d'une partie des hydrocarbures lourds (condensats) qui sont donc soustraits à l'action des températures supérieures et d'exiger une durée d'expérience relativement longue;

— d'autre part, à des températures fixes, correspondant à celles des paliers précédents, de 500 à 1 000°C, de façon que la totalité du polymère soit soumise à l'action thermique au cours de chaque essai; ce qui sera désigné par « pyrolyse à différentes températures ». Précisons que, dans ce cas, la totalité de l'expérience se déroule à la température choisie, en une durée relativement courte n'excédant pas quelques minutes.

La décomposition thermique du polychlorure de vinyle s'effectue avec libération totale du chlore sous forme de chlorure d'hydrogène, principalement entre 300 et 400°C, ainsi que nous l'avons déjà confirmé (1 et 2). Il n'a donc pas été tenu compte de ce composé gazeux dans les résultats qui sont donnés ci-dessous. Cependant, il a été dosé dans toutes les expériences, ce qui a permis de déterminer la teneur en chlore de l'échantillon examiné : 57,8 p. 100 ($\pm$ 0,3) ce qui correspond sensiblement à la valeur calculée (56,8 p. 100). L'hydrogène et les hydrocarbures qui constituent la phase gazeuse permanente ont seulement été pris en considération.

Les expériences ont été faites à partir de prises d'essai connues de l'ordre de 200 mg, placées dans un tube en silice fondue, sous vide. Pour la pyrolyse fractionnée, le polymère était placé dans la partie médiane du four électrique tubulaire dès le début de l'expérience et les gaz étaient extraits séparément à chaque palier avant d'élever la température au palier de 100°C supérieur. Dans le cas des pyrolyses à températures fixes, le four était déplacé lentement d'aval en amont afin que le polymère et les corps résultant de sa dégradation soient entièrement soumis à l'action thermique; de plus, le chauffage était interrompu dès que la pression était devenue constante dans l'appareil. Finalement, les gaz étaient analysés

TABLEAU I

Composition centésimale des gaz dégagés par pyrolyse fractionnée du polychlorure de vinyle (à l'exclusion de HCl)

	160 à 400°C	400 à 500°C	500 à 600°C	600 à 700°C	700 à 800°C	800 à 900°C	900 à 1 000°C
H_2	53,6	15,6	48,9	84,3	87,7	91,2	94,0
CH_4	15,8	36,6	33,9	12,1	6,5	6,2	4,0
C_2H_6	8,9	14,8	–	–	4,6	2,3	1,8
C_3H_8	2,4	5,8	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1
C_4H_{10}	0,8	2,0	0,7	0,1	traces	traces	traces
C_5H_{12}	0,2	2,1	0,8	–	–	–	–
C_2H_4	8,4	14,1	10,4	1,8	?	–	–
C_3H_6	4,4	4,2	0,9	0,3	?	–	–
C_4H_8	1,2	1,6	0,8	0,2	traces	traces	–
C_5H_{10}	0,4	1,3	1,1	0,2	traces	–	–
C_2H_2	–	–	–	–	0,5	0,1	–
C_4H_6	0,7	0,3	0,2	0,1	traces	traces	–
C_5H_8	0,2	0,5	0,4	0,1	–	–	–
Benzène	2,9	0,5	0,4	0,1	0,2	–	–
Toluène	traces	0,1	0,9	0,1	0,2	–	–
Cyclohexane	0,1	0,5	0,5	0,1	–	–	–

TABLEAU II

Composition centésimale des gaz dégagés par pyrolyse à différentes températures du polychlorure de vinyle (à l'exclusion de HCl)

	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1 000°C
H_2	13,9	20,4	28,4	44,2	70,9	78,2
CH_4	34,1	31,5	30,9	40,0	24,2	18,1
C_2H_6	14,1	10,4	6,7	2,1	0,3	1,1
C_3H_8	3,2	2,3	0,2	0,2	0,1	0,1
C_4H_{10}	1,9	1,0	0,5	–	–	–
C_5H_{12}	0,6	0,4	0,5	–	–	0,1
C_2H_4	20,5	18,5	15,4	10,5	1,7	0,6
C_3H_6	6,9	6,8	5,1	0,7	0,1	traces
C_4H_8	3,3	3,1	1,0	0,2	0,1	0,1
C_5H_{10}	0,2	1,0	0,3	traces	0,1	traces
C_2H_2	–	–	–	–	–	–
C_4H_6	0,2	1,1	0,6	0,1	traces	traces
C_5H_8	–	–	–	–	–	traces
Benzène	0,9	2,8	9,6	1,9	2,3	1,7
Toluène	traces	0,1	0,4	traces	0,1	traces
Cyclohexane	0,2	0,2	0,4	0,1	0,1	traces
Cyclopentadiène	traces	0,4	traces	–	traces	traces

par spectrométrie de masse. Leur composition centésimale est donnée relativement à la pyrolyse fractionnée par paliers de 100°C (tableau I) et à la pyrolyse à différentes températures (tableau II).

En tenant compte du volume des gaz constituant chaque prélèvement et de leur composition, les volumes d'hydrogène, de méthane, d'éthylène et des autres hydrocarbures ont été calculés et sont présentés dans les tableaux III et IV.

L'ensemble de ces résultats conduit aux principales observations suivantes :

1° la phase gazeuse permanente, qui est très complexe, est constituée d'hydrogène et de nombreux hydrocarbures : alcanes (de C_1 à C_5), alcènes (de C_2 à C_5), alcadiènes (en C_4 et C_5), monocycliques (benzène, toluène et cyclohexane) et même d'acétylène et de cyclopentadiène dans certains cas;

TABLEAU III

Volume des gaz dégagés par pyrolyse fractionnée du polychlorure de vinyle (en litres par kilogramme, à l'exclusion de HCl)

	160 à 400°C	400 à 500°C	500 à 600°C	600 à 700°C	700 à 800°C	800 à 900°C	900 à 1 000°C
H_2	2,5	1,8	0,8	7,1	8,4	5,8	5,0
CH_4	0,8	4,4	0,5	1,0	0,6	0,4	0,2
C_2H_4	0,4	1,7	0,2				
Autres hydrocarbures	1,3	4,1	0,1	1,5	0,5	0,2	0,1
TOTAL	5,0	12,0	1,6	9,6	9,5	6,4	5,3

2° les volumes gazeux dégagés par pyrolyse fractionnée, qui présentent un minimum entre 500 et 600°C, décroissent avec l'élévation de température, ce qui est en accord avec l'élimination des condensats de la zone thermique. Le volume total obtenu entre 160 et 1 000°C n'est que de 49,4 l/kg. Les variations de la composition centésimale font surtout apparaître une élévation constante de la teneur en hydrogène de 500 à 1 000°C qui atteint finalement 94 p. 100;

TABLEAU IV

Volume des gaz dégagés par pyrolyse à différentes températures du polychlorure de vinyle (en litres par kilogramme, à l'exclusion de HCl)

	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1 000°C
H_2	4,2	8,6	31	69	164	205
CH_4	10,2	13,2	34	62	56	48
C_2H_4	6,2	7,8	17	16	4	2
Autres hydrocarbures	9,4	12,4	27	9	7	7
TOTAL	30	42	109	156	231	262

3° au contraire, les pyrolyses à différentes températures révèlent une élévation constante du volume gazeux de 500 à 1 000°C. Il en est de même, parallèlement, des teneurs en hydrogène, alors que la proportion et le volume de méthane présentent un maximum à 800°C. En contre partie, les teneurs en éthane et en éthylène sont régulièrement décroissantes. De plus, on note un pourcentage élevé de benzène à 700°C.

En conclusion, la comparaison entre ces deux méthodes de pyrolyse montre que, par élévation graduelle de température, la phase gazeuse obtenue ne peut pas être considérée comme étant totalement représentative de la dégradation en raison de la séparation des substances (condensats) qui sont ainsi soustraites progressivement à l'action de la chaleur.

Au contraire, en opérant à des températures définies, ce phénomène conduit à des résultats qui semblent les meilleurs pour l'étude ultérieure de la combustion puisque la totalité du polymère est alors soumise à la dégradation thermique.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) G. Le Moan et M. Chaigneau, *Ann. pharm. fr.*, 27, 1969, p. 97-101.
(2) M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 583.

Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification du tétraarséniure de magnésium* $MgAs_4$. Note (*) de MM. **René Gérardin, Michel Zanne, Alain Courtois** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Paul Laffitte.

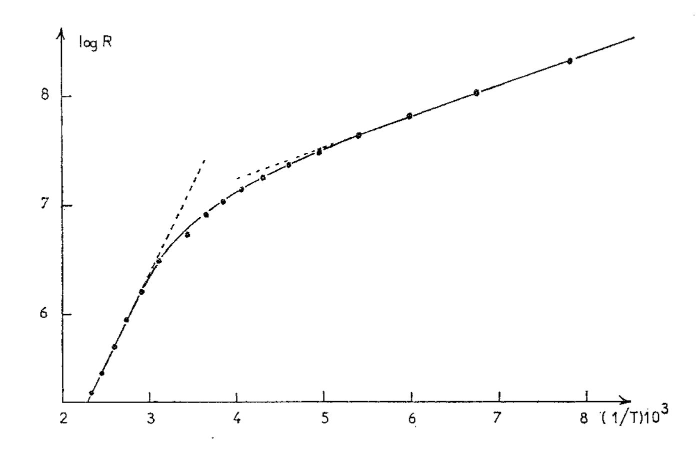
$MgAs_4$ est préparé en poudre et à l'état monocristallin. Il cristallise dans le système quadratique, groupes spatiaux possibles $P\,4_1\,2\,2$ ou $P\,4_3\,2\,2$. La maille de paramètres : $a = b = 5{,}385$ (2) Å, $c = 15{,}798$ (6) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, contient quatre motifs formulaires.

La résistivité de $MgAs_4$ est très supérieure à celle de l'arsenic métallique.

Le système Mg-As a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Trois composés binaires Mg_3As, Mg_3As_2, $MgAs_4$ ont été synthétisés.

C'est Mg_3As_2 qui a été le plus étudié [1]. Nous savons qu'il existe sous deux variétés allotropiques de structures connues. On ne possède que peu d'informations sur Mg_3As signalé par Breckon [2] et $MgAs_4$ révélé par Pigon [3] et non décrit.

Afin de compléter la connaissance de $MgAs_4$ nous avons repris son étude.



Préparation. — Du magnésium en lingots, purifié par distillation sous vide, est réduit en poudre dans une atmosphère d'argon sec et désoxygéné. Il est mélangé à de l'arsenic pur à 99,9995 p. cent dans le rapport molaire As/Mg = 9/2, soit un léger excès d'arsenic. Ce mélange, homogénéisé à température ambiante, est comprimé à 8 kbar puis mis dans un doigt de gant en alumine et enfermé dans une ampoule de silice vidée d'air à 10^{-5} Torr.

Après une montée progressive de la température à la vitesse de 150°C/h, le mélange est maintenu 24 h à 650°C. Quatre ou cinq recuits successifs à 650°C, alternés de broyages en atmosphère d'argon sec et désoxygéné, sont nécessaires pour obtenir une phase pure, exempte de Mg_3As_2 ou d'arsenic.

Au cours des recuits, une petite quantité d'arsenic se sublime hors du comprimé et se condense au point froid de l'ampoule. Cette masse est réintroduite dans le mélange lors du broyage ultérieur sauf en fin de préparation où elle représente l'excès initialement introduit.

ANALYSE CHIMIQUE. — La phase pure est une poudre noire bien cristallisée, insensible à l'air atmosphérique et aux acides non oxydants. Elle est totalement solubilisée dans une solution chaude d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés.

TABLEAU

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0 (obs)
0 1 1	5,09	5,097	24
0 1 2	4,46	4,449	4
0 0 4	3,95	3,948	9
1 1 0	3,81	3,808	16
0 1 3	3,77	3,765	
1 1 1	3,70	3,702	6
1 1 2	3,43	3,430	24
0 1 4	3,19	3,184	38
1 1 3	3,09	3,086	100
1 1 4	2,744	2,741	61
0 2 0	2,698	2,693	10
0 2 1	2,659	2,654	4
1 2 0	2,401	2,408	36
0 2 3		2,397	
1 2 1	2,384	2,381	
1 2 2	2,307	2,304	13
0 2 4	2,229	2,225	20
0 1 7	2,084	2,081	10
1 2 4	2,053	2,056	35
0 2 5		2,049	
0 0 8	1,977	1,975	1
1 2 5	1,918	1,915	8
2 2 1	1,893	1,890	50
0 2 6	1,885	1,882	
0 1 8	1,854	1,854	9
2 2 2		1,851	
1 2 6	1,778	1,777	10
1 1 8	1,753	1,753	28
0 3 2		1,750	
0 2 7	1,731	1,729	13
2 2 4	1,717	1,715	1
1 3 0	1,704	1,703	30
0 3 3	1,700	1,699	
1 3 1	1,695	1,693	
0 1 9	1,666	1,669	23
1 3 2		1,665	
1 2 7	1,648	1,647	2
0 3 4	1,632	1,634	5
2 2 5		1,631	
1 3 3	1,621	1,620	4
1 1 9	1,594	1,594	12
0 2 8		1,592	
1 3 4	1,565	1,564	4
0 3 5		1,561	
1 3 5	1,500	1,499	3
2 3 1	1,488	1,487	2
0 2 9	1,469	1,470	1
2 3 2		1,468	
1 1 10	1,457	1,459	3
2 2 7		1,455	
2 3 3	1,439	1,437	4
0 3 7	1,400	1,404	5
2 3 4	1,389	1,397	1
2 2 8	1,373	1,371	3
0 2 10	1,362	1,362	5
1 3 7		1,359	
2 3 5	1,352	1,350	2
0 4 1	1,343	1,341	1
1 1 11		1,344	
0 3 8	1,330	1,328	11
0 4 2	1,323	1,327	
1 2 10	1,319	1,321	
1 4 0	1,310	1,306	8

Dans une solution résultant de l'attaque d'une masse connue de produit, le magnésium est dosé par complexométrie à l'EDTA avec le méthylthymol bleu complexon en solution dans le nitrate de potassium comme indicateur. Ce dosage doit être effectué sur une liqueur exempte d'arsenic, aussi ce dernier est préalablement éliminé par volatilisation de $AsCl_3$. La quantité d'arsenic est calculée par différence.

Les résultats obtenus sont les suivants : Mg 7,81 p. cent, As 92,19 p. cent. La formule $MgAs_4$ (Mg théorique 7,503 p. cent, As théorique 92,497 p. cent) représente donc la phase ainsi préparée.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — (*a*) *Résultats obtenus sur poudre.* — Nos premiers travaux ont été réalisés sur poudre par microdiffraction électronique et diffraction des rayons X.

La microdiffraction électronique nous suggère une maille quadratique avec pour valeurs approximatives des paramètres, $a = b \sim 5{,}4$ Å, $c \sim 15{,}8$ Å et un mode de réseau primitif.

Cette maille nous permet d'indexer le diffractogramme du composé. Nous pouvons alors affiner la valeur des paramètres par une méthode de moindres carrés ([5]). Paramètres affinés :

$$a = b = 5{,}385\,(^2)\,\text{Å},$$
$$c = 15{,}798\,(^6)\,\text{Å},$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90°.$$

Ces résultats sont portés dans le tableau où figurent en plus les mesures relatives d'intensité obtenues par enregistrement au diffractomètre (l'aire de chaque pic est évaluée par planimétrie).

La densité de $MgAs_4$ mesurée par picnométrie à la décaline est 4,62. On calcule alors que la maille quadratique contient quatre motifs formulaires (densité calculée 4,70).

Afin de progresser dans l'étude structurale, nous avons recherché un isotype parmi les composés AB_4 connus. Ce fut sans succès.

$MgAs_4$ présente donc une structure originale qu'il est intéressant de déterminer. Dans ce but, nous avons synthétisé $MgAs_4$ à l'état monocristallin.

(*b*) *Résultats obtenus sur monocristal.* — En présence d'arsenic en excès $MgAs_4$ en poudre est porté à sa limite de décomposition. Dans ces conditions, des monocristaux apparaissent dans les produits de réaction.

Les paramètres cristallins et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement CuK_α) et d'une chambre de précession (rayonnement MoK_α). La maille précédemment définie est confirmée. Les clichés de diffraction présentent la symétrie de Laue $4/m\,m\,m$ avec la seule condition de présence 001 avec $1 = 4\,n$. Ceci conduit aux groupes spatiaux possibles $P\,4_1\,2\,2$ et $P\,4_3\,2\,2$ (n° 91 et 95 des *Tables Internationales de Cristallographie*).

La détermination complète de la structure est en cours.

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE $MgAs_4$. — Une mesure effectuée sur un échantillon de poudre comprimée, recuit à 650°C sous pression d'arsenic, conduit à une résistivité de $2{,}7 \cdot 10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$, valeur très supérieure à la résistivité de l'arsenic métallique. L'étude de la variation de la résistance avec la température met en évidence l'existence de deux parties exponentielles comme l'indique la figure ci-jointe. La conductivité est donc thermiquement activée avec une énergie d'activation de 0,36 eV pour des températures supérieures à 100°C.

Ces résultats ne peuvent être interprétés sans une connaissance exacte de la structure. On peut cependant signaler une forte influence des conditions de préparation des échantillons sur leurs propriétés électriques. Nous poursuivons actuellement l'étude de ce phénomène.

(*) Séance du 31 mai 1976.

([1]) R. Juza et R. Kroebel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 187-199.
([2]) C. Breckon et P. T. Gilbert, *Chem. Ind.*, (1), 1964, p. 35-36.
([3]) K. Pigon, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 30-34.
([4]) A. El Maslout, M. Zanne, F. Jeannot et C. Gleitzer, *J. Sol. State Chem.*, 14, 1975, p. 85-90.
([5]) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de Programmes Cristallographiques*, Publication interne au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy, 1973.

R. G., M. Z. et J. A. :
Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

A. C. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'intérêt d'une orientation de la chimie des solides vers la biochimie.* Note (*) de M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les études physicochimiques réalisées sur les apatites synthétiques apportent une contribution importante à la compréhension des phénomènes physiologiques et pathologiques relatifs aux tissus calcifiés qui contiennent de l'apatite en proportion importante. Définition des problèmes biologiques qui tireraient profit du développement de recherches analogues sur d'autres solides minéraux, métalliques ou macromoléculaires, et qui incluraient une amélioration des prothèses. L'auteur trace ainsi le domaine d'une Biochimie des Solides.

Le Colloque International du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique, placé sous le patronage de l'Académie des Sciences et présidé par le regretté Professeur Georges Chaudron, a permis d'établir, dans le cas particulier des phosphates solides à structure d'apatite, l'intérêt de l'application de la Chimie des Solides aux problèmes de la physiologie et de la pathologie des tissus calcifiés [(1), (2)].

Nous nous proposons de montrer, dans cette Note, l'intérêt d'une extension de telles études à de nombreux solides minéraux, métalliques ou macromoléculaires.

On sait que différents solides minéraux participent à des processus physiologiques ou pathologiques chez les hommes et les animaux. Il s'agit essentiellement :

— du *carbonate de calcium* sous ses différentes formes — carbonate amorphe, vatérite, aragonite, calcite —, qui entre notamment dans la constitution du squelette des coraux et des coquilles de certains mollusques et gastéropodes;

— de la *silice*, qui se trouve notamment en incrustation dans les membranes cellulosiques des diatomées;

— des *orthophosphates de calcium* peu solubles, qui forment la substance minérale des tissus calcifiés des vertébrés (apatites), qui constituent certains calculs urinaires (apatites, whitlockite), ou apparaissent dans les calcifications hétérotopiques (apatite, whitlockite, brushite).

— de *l'oxalate de calcium* (whewellite) qui se forme également à la faveur des lithiases urinaires.

Par ailleurs, de nombreux matériaux solides sont actuellement introduits dans les organismes vivants par les prothèses :

— des *métaux et alliages :* métaux nobles, tantale, titane, certains aciers inoxydables, divers alliages à base de chrome et de cobalt;

— des *céramiques* (alumine, porcelaines), et des *verres* (tels que les phosphosilicates de calcium et de sodium) (3);

— des *solides macromoléculaires*, tels que le polyacrylate (4), le polyméthylméthacrylate, les silicones, le polytétrafluoroéthylène;

— des *matériaux composites* tels que par exemple, le feutrage de fibres de polytétrafluoroéthylène et de fibres de carbone (5).

Le comportement de ces solides dans les organismes vivants soulève divers problèmes qui, tout en s'inscrivant dans le cadre de recherches pluridisciplinaires, relèvent plus précisément de la Physicochimie des Solides.

Une première série de problèmes est liée à l'influence de la structure cristalline des solides minéraux d'origine biologique, de leur composition chimique souvent complexe, de la nature et de la concentration de leurs défauts de réseau, de la morphologie des cristaux et de leurs dimensions, sur leur participation aux processus physiologiques ou pathologiques.

Il est ainsi bien établi, dans le cas des apatites biologiques qui est actuellement le mieux connu, que leur composition chimique fait intervenir de nombreux ions (tableau) ([6]), et de multiples défauts de réseau (lacunes, dislocations) [([7]), ([8])]. On sait que ces différents facteurs varient notablement à l'intérieur d'un même tissu, et en fonction de l'âge des tissus ([9]).

TABLEAU

Composition pondérale de tissus osseux

	Émail (%)	Dentine (%)	Cément (%)
Eau	2,3	13,2	32
Constituant organique	1,7	17,5	22
Constituant minéral	96,0	69,3	46
Composition du constituant minéral :			
Calcium	36,1	35	35,5
Phosphore	17,3	17,1	17,1
Dioxyde de carbone	3,0	4,0	4,4
Magnésium	0,5	1,2	0,9
Sodium	0,2	0,2	1,1
Potassium	0,3	0,07	0,1
Chlore	0,3	0,03	0,1
Fluor	0,016	0,017	0,015
Soufre	0,1	0,2	0,6
Cuivre	0,01		
Silice	0,003		0,04
Fer	0,0025		0,09
Zinc	0,016	0,018	

	Dent complète	os
Plomb	0,007 à 0,037	0,002 à 0,02

Traces de : Ce, La, Pr, Ne, Ag, Sr, Ba, Cr, Sn, Mn, Ti, Ni, V, Al, B, Li, Se.

On a montré, par ailleurs, sur des apatites synthétiques de composition variable, que les ions introduits en solution solide dans leur réseau — notamment les ions HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Mg^{2+}, $P_2O_7^{4-}$, Na^+, F^- — et le caractère non-stœchiométrique de ces apatites, exercent une grande influence sur la dimension de leurs cristaux et sur leur réactivité chimique [([10]) à ([14])]. De même on a pu observer le rôle déterminant des dislocations dans les processus de dissolution des cristaux d'apatite ([15]), et, parallèlement, dans le développement de la carie dentaire ([8]). Ces études permettent notamment de rendre compte des troubles métaboliques provoqués par l'ingestion de quantités excessives d'ions

fluorure (fluorose endémique), de l'effet thérapeutique de ces mêmes ions à faible dose dans le traitement de diverses maladies osseuses [ostéoporose ([16]), ([17]), maladie de Paget], et de leur effet préventif vis-à-vis de la carie dentaire; elles permettent également de concevoir l'effet d'autres ions [pyrophosphate, phosphinate ([18]), magnésium] sur le métabolisme phospho-calcique et sur divers processus pathologiques, tels que les calcifications hétérotopiques ([18]) et la lithiase rénale.

Dans le même esprit, l'étude physicochimique des divers matériaux de prothèse permettrait d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques, ou leur résistance à l'agression par les milieux biologiques.

Une seconde série de problèmes est posée par les *relations d'interface* qui interviennent entre les cristallites minéraux d'origine physiologique ou pathologique, et leur support organique : collagène, kératine chez les vertébrés, chitine, cellulose, pectine, lignine chez les invertébrés et les végétaux. Des problèmes du même type se présentent quand on considère les phénomènes qui se produisent au contact des prothèses et des tissus : on appréhende ainsi une composante importante des phénomènes de rejet.

Dans le cas le mieux connu des apatites biologiques, plusieurs types de relations d'interfaces ont été envisagés, qui permettent de rendre compte des forces de cohésion entre support organique et cristallite. Des relations d'épitaxie ont été proposées entre les cristallites d'apatite de l'émail et ceux de la kératine support [([21]), ([22])]; elles sont justifiées par les analogies présentées par leurs mailles cristallines. Par contre, les relations entre le collagène des os et les cristallites d'apatite, qui semblent liées à des affinités fonctionnelles, sont encore mal connues ([23]).

De la même façon, de nombreuses recherches doivent encore être développées pour accroître la compatibilité biologique entre les prothèses et les tissus avec lesquels elles se trouvent en contact, et réduire parallèlement les phénomènes de rejet ([3]).

Un aspect particulier de ce type de problèmes se retrouve dans la mise au point de techniques de séparation et d'identification des protéines et des acides nucléiques par chromatographie ([24]).

Enfin, une troisième série de problèmes, probablement liée aux précédents, est associée aux processus de germination et de croissance des cristaux de phosphate tricalcique ou d'oxalate de calcium, qui interviennent le plus souvent dans les lithiases. L'influence des conditions de milieu (composition de l'urine par exemple), des parois cellulaires sur la formation des calculs, n'est pas encore établie, en dépit des très nombreux travaux consacrés à ce problème ([25]).

Il est intéressant de noter que de nombreuses équipes françaises sont à même d'apporter une importante contribution à l'étude de ces différents problèmes, dans le cadre de recherches interdisciplinaires qui permettraient de définir le domaine d'une Biochimie des Solides.

(*) Séance du 31 mai 1976.

([1]) G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 280, Vie Académique, 1975, p. 156.

([2]) *Compte rendus du Colloque International sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intéret biologique*, C.N.R.S., Paris, 10-15 septembre 1973, éd. du C.N.R.S., Coll. 230, Paris, 1975.

([3]) L. L. HENCH et coll., *J. Biomed. Mater. Res. Symposium*, 2, 1971, p. 117.

([4]) D. R. BEECH, *Brit. Dent. J.*, 135, 1973, p. 442.

([5]) J. N. KENT et coll., *J. Amer. Dent. Ass.*, 89, 1974, p. 1142.

([6]) B. J. ORBAN, *Oral Histology and Embryology*, 4e éd., The C.V. Mosby Co.

(7) G. MONTEL, *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1975, C.N.R.S. éd., p. 13.

(8) R. M. FRANK et J. C. VOEGEL, *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*. Paris, 1975, C.N.R.S. éd., p. 369.

(9) P. FOURMAN et P. ROYER, *Calcium et tissu osseux*, Flammarion, Paris, 2e éd., 1969, p. 23, 26, 29.

(10) G. MONTEL, *Ann. Chimie*, 3, 1958, p. 332.

(11) J. C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 283.

(12) R. Z. LEGEROS et coll., *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 105.

(13) M. MONTREJAUD et Coll., *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris. 1973, p. 481.

(14) G. BONEL et Coll., *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 117.

(15) J. ARENDS et Coll., *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 389.

(16) Y. ERICSSON, *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 411.

(17) A. PETROVIC et coll., *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 429.

(18) H. FLEISCH, *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 263.

(19) R. MASSE et coll., *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 411.

(20) M. J. MAILLARD, *C. R. Coll. Intern. du C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 451.

(21) G. GUSTAFSON, *Acta Odont. Scand.*, 15, 1957, p. 13.

(22) W. G. PERDOK, *Schweiz. Mschr. Zahnleilk*, 65, 1955, p. 637.

(23) B. N. BACHRA, *Coll. Intern. C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 247.

(24) G. BERNARDI, *Coll. Intern. C.N.R.S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, 1973, p. 463.

(25) P. FOURMAN et P. ROYER, *Calcium et tissu osseux*, Flammarion, Paris, 2e éd., Paris, 1969, p. 206.

Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en spectrométrie ultraviolette de diazoles*-1.3 *et de diazines*-1.3. *Alkyl*-1 et (*alkyl*-1 *méthyl*-3) Δ_4-*imidazoline thiones*-2 *et leurs iodhydrates et sels quaternaires.* Note (*) de M. **Georges Assef**, Mme **Danielle Bouin-Roubaud**, MM. **Jacky Kister** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons ici les spectres ultraviolets de dérivés diversement alkylés en position 1 et 3 de la Δ_4-imidazoline thione-2 ainsi que leurs iodhydrates et sels quaternaires.

L'analyse du spectre ultraviolet de la diméthyl-1.3 Δ_4 imidazoline thione-2 a été donnée par Arbelot et coll. [1] qui ont calculé et enregistré le spectre de cette molécule.

Notre travail complète donc et généralise cette étude précédente.

I. Résultats expérimentaux. — La préparation des produits a déjà fait l'objet de publications [[2], [3], [4]].

Ces produits se présentent sous la forme solide bien recristallisés.

L'enregistrement des spectres ultraviolets a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary » 14.

L'éthanol utilisé a été purifié. Le chlorure de méthylène est un produit « Merck » pour spectroscopie. Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II.

II. Discussion des résultats. — Seules les bandes susceptibles d'être pointées avec précision seront discutées dans ce qui suit :

Nous avons donc rendu compte seulement de la bande de forte intensité située soit à 260, soit à 270 nm suivant le solvant.

A cette bande nous pouvons faire correspondre une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ [[1], [5]].

Celle-ci met en jeu dans l'orbitale moléculaire occupée, le soufre exocyclique et dans l'orbitale moléculaire virtuelle le carbone du groupement thiocarbonyle.

Si l'on représente par un cercle le carré du coefficient de l'orbitale atomique dans l'orbitale moléculaire considérée par l'atome auquel est adjoint ce cercle, on obtient le schéma suivant :

N N S $\lambda = 260$ nm N N S

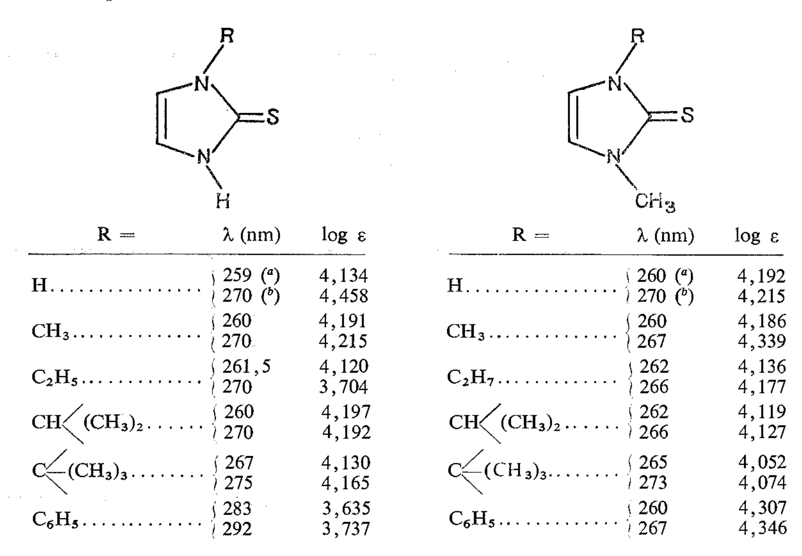
On note pour cette transition caractéristique du groupement thiocarbonyle que la charge de l'atome de soufre exocyclique à l'état excité est inférieure à celle de l'état fondamental.

Ceci est en accord, compte tenu de la stabilisation de l'état fondamental dans les solvants polaires, avec le déplacement hypsochrome observé pour tous ces composés lorsqu'on passe du dichlorométhane à l'éthanol.

L'accroissement du poids du substituant en position 1 des cycles imidazolidine thiones-2 n'entraîne pratiquement pas d'effet bathochrome, tout au moins jusqu'au tertiobutyle, ce qui a été déjà observé pour les composés correspondants saturés ([6]).

TABLEAU I

Absorption dans le domaine de l'ultraviolet dans l'éthanol et le dichlorométhane



R =	λ (nm)	log ε
H	259 ([a]) 270 ([b])	4,134 4,458
CH_3	260 270	4,191 4,215
C_2H_5	261,5 270	4,120 3,704
$CH<(CH_3)_2$	260 270	4,197 4,192
$C\equiv(CH_3)_3$	267 275	4,130 4,165
C_6H_5	283 292	3,635 3,737

R =	λ (nm)	log ε
H	260 ([a]) 270 ([b])	4,192 4,215
CH_3	260 267	4,186 4,339
C_2H_7	262 266	4,136 4,177
$CH<(CH_3)_2$	262 266	4,119 4,127
$C\equiv(CH_3)_3$	265 273	4,052 4,074
C_6H_5	260 267	4,307 4,346

TABLEAU II

R =	λ (nm)	log ε
H	218-253 ([a]) 226-255 ([b])	4,307-3,826 3,802-3,384
CH_3	220-253 228-255	4,360-3,806 4,246-3,811
C_2H_5	220-253 231-255	4,022-3,494 3,734-3,789
$CH<(CH_3)_2$	219-252 231-255	4,336-3,796 4,383-3,851
$C\equiv(CH_3)_3$	220-253 232-255	4,290-3,817 4,257-3,830
C_6H_5	219-261 230-263	4,047-3,735 4,304-3,859

R =	λ (nm)	log ε
CH_3	221-261 ([a]) 238 ([b])	4,269-3,579 4,377
C_2H_5	222-260 243	4,243-3,522 4,070
$CH<(CH_3)_2$	222-262 243	4,318-3,586 4,294
$C\equiv(CH_3)_3$	221-265 243	4,300-3,522 4,260
C_6H_5	221-266 242	4,360-3,599 4,276

([a]) Solvant; éthanol; ([b]) Solvant; dichlorométhane;

Dans la série des iodhydrates d'alkyl-1 Δ_4-imidazoline thiones-2, nous trouvons la même invariance avec les effets stériques de la transition étudiée ainsi que le même effet de solvant.

Par contre, les iodures d'alkyl-1 méthyl-3 méthylthio-2 imidazolium présentent un effet de solvant inverse et de plus nous n'avons plus qu'une transition observable dans le dichlorométhane; l'interprétation de ces observations est en cours (7).

(*) Séance du 10 mai 1976.

(1) M. Arbelot, C. Guimon, D. Gombeau et G. Pfister-Guillouzo, *J. Mol. Struc.*, 20, 1974, p. 487-494.
(2) G. Assef, *Thèse spécialité*, Marseille, 1976.
(3) A. Wohl et W. Marckwald, *Ber.*, 12, 1889, p. 568 et 1353.
(4) R. G. Jones et E. C. Kornfeld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 4000.
(5) D. Bouin, C. Roussel, M. Chanon et J. Metzer, *J. Mol. Struc.*, 22, 1974, p. 389.-400.
(6) G. Assef, D. Bouin, J. Kister et J. Metzger, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 485.
(7) G. Assef, D. Bouin, J. Kister et J. Metzger, Publication en cours.

Laboratoire de Chimie moléculaire et pétroléochimie,
associé au C.N.R.S. (*L.A.* 126),
Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille,
Laboratoire de Chimie organique A,
Centre de Saint-Jérôme,
rue Henri Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement de la tétralone-*1 *dans les conditions de la thermocyclisation en milieu acide polyphosphorique P.P.A. des acides aryl butyriques.* Note (*) de MM. **Claude Sainson** et **Jacques Chenault**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude approfondie du comportement de la tétralone-1 en milieu P.P.A. est effectuée et permet de recenser les différents produits formés, ainsi que d'établir la structure de différents composés hydrogénés du benzo (*j*) fluoranthène.

La thermocyclisation des acides γ phénylbutyriques en milieu P.P.A. (acide polyphosphorique) constitue à l'heure actuelle la meilleure voie d'accès vers la tétralone-1 et ses dérivés substitués.

I F : 165°C
II (6a, 6b, 12b) F : 150°C
III F : 162°C
IV F : 93°C
V F : 142°C
VI F : 150°C
VII F : 118-120°C

Cependant la réalisation de cette synthèse requiert un contrôle rigoureux de la température et du temps de réaction, en raison de la sensibilité de la tétralone-1 au réactif, qui peut se traduire par la formation de nombreux sous-produits [1].

Nous effectuons une étude plus approfondie du comportement de la tétralone-1 dans le milieu en fonction du temps de réaction (après avoir fixé la température à 170°C et la concentration du réactif).

Le produit de réaction soumis à un entraînement à la vapeur permet de séparer une fraction légère essentiellement constituée de tétralone-1 non réagie, de naphtalène et de tétraline. L'étude par C.P.V. permet d'établir des renseignements d'ordre cinétique.

Le résidu d'entraînement est constitué de benzo (*j*) fluoranthène (I) et de plusieurs de ses dérivés hydrogénés (II) et (III) qui ont pu être identifiés à l'exception d'un seul, dont nous ne pouvons actuellement confirmer la structure avec certitude.

La réduction de ce produit par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (Palladium sur charbon) conduit à un composé auquel nous attribuons la structure (VII) (RMN (CCl_4) δ : 3,7, q 1 H, 6 *a*; point de fusion : 118-120°C).

L'oxydation du résidu d'entraînement par le soufre dans l'oxyde de diphényle conduit à (I) avec un rendement de l'ordre de 40 %.

La formation d'hydrocarbures polycondensés au cours de la synthèse de la tétralone-1 s'explique assez aisément en faisant intervenir comme intermédiaire le produit de duplication de la tétralone-1 (V).

La réaction de ce dernier, en milieu P.P.A., est pratiquement identique à celle de la tétralone-1 dans les mêmes conditions.

Le produit obtenu par réduction de la double liaison de (V), traité dans les conditions précitées, conduit à la formation de (IV) en fortes proportions.

L'obtention de naphtalène en quantité assez importante (27-30 %) est plus insolite; elle a déjà été signalée dans d'autres conditions expérimentales (milieu basique fort et faisant intervenir (V) comme stade transitoire) ([2]). Dans le cas présent, la formation de naphtalène laisse supposer l'existence dans le milieu d'un carbocation de type allylique provenant de la protonation de la tétralone-1.

Une dismutation fugace de la dialine susceptible de se former, en naphtalène et tétraline, semble exclue, dans la mesure où les essais que nous avons effectués dans les conditions précédemment citées nous ont conduits pour la dialine et pour le tétralol à la formation du composé (III) dont la structure est différente de celle proposée par différents auteurs ([3]). L'étude RMN de ce composé corrobore les résultats obtenus par Hertzler et Eisenbraun ([4]).

Nous signalons d'autre part que le composé de point de fusion 150°C obtenu par Nenitzescu et Avram ([3]) par réduction de (I) par le sodium dans l'alcool amylique a une structure différente de (II). L'étude de son spectre RMN et ultraviolet nous conduit à lui attribuer la structure (VI). [RMN (CCl_4) δ : 3,6, q 1 H, 12 *c*].

Différents essais ont été effectués dans des conditions identiques avec des tétralones-1 substituées et la benzosubérone. Ils conduisent tous à des dérivés substitués du benzo (*j*) fluoranthène et à leurs homologues partiellement hydrogénés.

(*) Séance du 31 mai 1976.

([1]) R. F. EVANS et J. C. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 798.

([2]) J. M. SPRINGER, C. W. HINMAN, E. J. EISENBRAUN, P. W. K. FLANAGAN et M. C. HAMMING, *J. Org. Chem.*, 35, n° 5, 1970, p. 1260.

([3]) C. D. NENITZESCU et M. AVRAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3486; M. CRAWFORD et V. R. SUPANEKAR, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2329; N. CAMPBELL, N. M. KHARMA et A. MARKS, *Ibid.*, 1951, p. 2511.

([4]) D. V. HERTZLER, E. J. EISENBRAUN et P. W. K. FLANAGAN, *Chem. Ind.*, 1969, p. 877.

Laboratoire de Chimie IV,
U.E.R. Sciences,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'éthynylogue de l'acide acétylsalicylique.*

Note (*) de MM. **Pierre Babin**, **Paul Bourgeois** et **Jacques Dunoguès**, transmise par M. Raymond Calas.

Nous proposons une méthode pratique et sûre d'accès à l'acide (*o*-acétyl phényl)-propiolique susceptible d'applications pharmaceutiques.

De nombreux dérivés acétyléniques ayant trouvé des applications en pharmacologie [(1), (2)], il nous a paru intéressant de synthétiser des éthynylogues de produits pharmaceutiques afin de tester leur activité pharmacodynamique.

Notre attention a été retenue par l'éthynylogue de l'acide acétylsalicylique étant donné l'importance de l'aspirine d'une part et le fait que son éthynylogue n'avait jamais été décrit d'autre part. Toutefois il faut mentionner que Zagorevskii et Savel'ev (3) avaient décrit une voie d'accès à l'éthynylogue de l'acide salicylique

C≡C—COOH
OH

à partir de la chloro-4 coumarine, produit relativement peu courant, et selon un mode opératoire très strict de l'avis même des auteurs, car l'opération dévie aisément vers l'obtention de son isomère, l'acide benzofuranne carboxylique, de formule :

COOH
O

Ces réserves, ainsi que l'échec des tentatives de synthèse de cet éthynylogue à partir de l'acide *o*-hydroxycinnamique ou coumarique (5), nous ont conduits à rechercher un nouveau substrat permettant l'accès de façon sûre au produit désiré.

Nous avons atteint cet objectif en partant du benzofuranne ou coumarone, dérivé commercial. La synthèse a été effectuée selon le schéma :

1 —[1) Na/pyridine; 2) Hydrolyse]→ 2 (C≡CH, OH) —[Me_6Si_2NH]→ 3 (C≡CH, $OSiMe_3$)

3 —[1) EtMgBr; 2) CO_2; 3) Hydrolyse]→ 4 (C≡C—COOH, OH)

4 —[$(MeCO)_2O$ / MeCOOH / H_2SO_4 cat.]→ 5 (C≡C—COOH, $OCOCH_3$)

Cette synthèse appelle les commentaires suivants :

1° La préparation de **2** a été réalisée par la méthode de Prey et Pieh ([6]); nous avons obtenu ce dérivé avec un rendement de 70 %, légèrement inférieur à celui donné par ces auteurs.

2° Nous avons préféré bloquer la fonction OH par un groupe $SiMe_3$, car d'une part la distillation de **3** ne pose aucun problème contrairement à celle de **2**, (*cf.* partie expérimentale) et d'autre part il vaut mieux limiter la formation de :

$$o\text{-}(BrMgO)C_6H_4\text{—}C\equiv C\text{—}MgBr$$

et avoir ainsi un intermédiaire plus soluble.

L'acide (*o*-hydroxyphényl)-propiolique **4** a été obtenu avec un rendement d'environ 60 %. L'étude physico-chimique des premiers cristaux obtenus révèle la présence d'eau dans le produit. Par recristallisation dans un mélange dichloréthane-benzène nous avons obtenu l'acide pur (microanalyse, calculé % : C 66,6; H 3,7; O 29,6; trouvé % : C 66,55; H 3,70; O 29,87 (F 143° avec décomposition). Notons que le point de fusion est nettement supérieur à celui trouvé par Zagorevskii et Savel'ev ([3]) (117-118°) : nous pensons que ceci peut être dû à la présence d'eau dans leur produit.

3° L'acétylation n'a pas donné un rendement comparable à celui de l'acide salicylique (90 %) mais seulement de 58 % en dérivé cristallisé **5** (F 109° — avec décomposition —) dans nos conditions opératoires (microanalyse, calculé % : C 64,77; H 3,92; O 31,31; trouvé % : C 64,92; H 3,95; O 30,93).

4° Aucun stade de cette synthèse ne présente de difficulté particulière. Rappelons toutefois que l'hydrolyse de l'opération d'éthynylation doit être effectuée avec de la pyridine additionnée d'un peu d'eau du fait de la présence de sodium n'ayant pas réagi, comme indiqué par Prey dans une autre publication ([7]).

5° Nous devons mentionner la fragilité thermique du produit qui devient plus foncé lors de la fusion. Aussi l'acide **4** doit-il être recristallisé en évitant de chauffer à température trop élevée et dans un laps de temps très court de façon à éviter toute décomposition ainsi qu'une cyclisation observée par saponification à chaud de l'ester **5** conduisant à l'isomère bien connu :

(benzofuranne-2-COOH) **6** (F 193°)

5 fait l'objet d'études en pharmacodynamie. Dans la mesure où il trouverait des applications, l'optimisation des rendements des différentes étapes devrait encore en faciliter l'accès et encouragerait à la synthèse d'autres éthynylogues de dérivés pharmaceutiques.

Partie expérimentale. — Bien que le benzofuranne soit commercial nous l'avons synthétisé à partir de l'aldéhyde salicylique par la méthode décrite dans *Organic Syntheses* ([8]) alors que l'*o*-hydroxyéthynylbenzène a été préparé par la voie précédemment signalée ([6]).

Le blocage de la fonction phénol est effectué directement sur l'*o*-hydroxyéthynylbenzène sans que celui-ci ait été isolé par distillation, mais seulement après élimination de l'éther ayant servi à l'extraction. Pour cela l'*o*-hydroxyéthynylbenzène est mélangé avec un excès de silazane et chauffé 3 h au reflux du silazane, l'alcoxysilane est alors séparé par distillation E_1 : 76°; Infrarouge : $\nu_{C-H\ \text{acétylénique}}$ vers 3 300 cm^{-1}, $\nu_{C\equiv C}$ vers 2 120 cm^{-1}; bandes caractéristiques du groupe $SiMe_3$ vers 1 250, 840 et 755 cm^{-1}; RMN ($\delta . 10^{-6}$) solvant CCl_4, réf. int. cyclohexane placé à $1{,}43 . 10^{-6}$) : 2 singulets à 0,25 (9 H) ($SiMe_3$) et 3,02 (1 H) (proton acétylénique) et un massif complexe entre 6,55 et 7,55 (4 H) (protons aromatiques).

Notons qu'au cours d'autres essais, le dérivé **2** a été isolé par distillation; il est conforme au produit synthétisé par Prey et Pieh ([5]) mais la séparation du dérivé silicié s'effectue dans de bien meilleures conditions que celles du phénol qui, à plusieurs reprises, s'était polymérisé au cours de la distillation donnant des goudrons s'accompagnant d'une chute brutale du vide.

Après échange classique de l'hydrogène acétylénique avec un excès de EtMgBr préparé dans le THF comme solvant, le magnésien $o-Me_3SiO-C_6H_4-C \equiv C-MgBr$ (**3** *a*) est ajouté lentement en agitant vigoureusement à de la carboglace [**3** *a* a été préparé à partir de 17,4 g (0,15 M) de **3**], une colonne desséchante protégeant le milieu réactionnel de l'humidité extérieure. L'addition terminée on laisse revenir à température ambiante en maintenant l'agitation. Après élimination du THF libre sous vide, l'ensemble est versé avec agitation sur de la glace pilée. Après addition de 200 ml d'éther, acidification par HCl dilué, la phase éthérée est séparée puis traitée par du bicarbonate de sodium en présence d'eau pour transformer l'acide en sel de sodium. Après nouvelle acidification par HCl dilué, extraction à l'éther, lavage de la phase éthérée jusqu'à neutralité et séchage sur Na_2SO_4 l'éther est éliminé et **4**, d'abord huileux, cristallise peu à peu puis est recristallisé dans un mélange dichloroéthane-benzène (15,5 g envrion 60 %).

4 (F 143°) a été identifié par microanalyse et voie physico-chimique : les caractéristiques infrarouges de ce dérivé sont comparables à celles trouvées par Zagorevskii et Savel'ev ([3]). Le spectre RMN effectué en solution dans $(D_3C)_2CO$ permet de mettre en évidence 2 H (groupes OH et COOH), pour quatre protons aromatiques [si les conditions de dilution ne permettent pas de séparer ces deux types de protons la séparation peut être alors effectuée par addition de $(D_3C)_2SO$] ou par addition de D_2O.

Notons que le spectre RMN effectué sur des échantillons bien cristallisés ayant un point de fusion plus bas (fusion suivie d'une nouvelle solidification) met en évidence la présence de protons échangeables à l'eau lourde en quantité trés supérieure à la théorie indiquant la présence d'eau dans le produit.

L'acétylation de **4** a été effectuée de la façon suivante : à 2 g de **4** on ajoute 3 ml d'anhydride acétique et 3,5 ml d'acide acétique, puis le milieu est porté à 60°; on ajoute alors l'activateur constitué de 4 µl de H_2SO_4 dans 8 µl d'acide acétique. On agite puis l'on élève la température lentement jusqu'à 90° et on la maintient durant 30 mn environ. Après refroidissement l'anhydride et l'acide acétique restants sont éliminés sous vide, le résidu est repris à l'éther, la phase éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau saturée de sel

puis séchée, l'éther est éliminé et le produit est alors recristallisé dans le benzène et l'on obtient 1,4 g (58 %) de **5**. A partir des eaux-mères on peut récupérer environ 0,25 g supplémentaire (Rdt global 70 % environ).

5 a été identifié par microanalyse et voie physico-chimique :

Infrarouge : on observe notamment $\nu_{C\equiv C}$ deux bandes à 2 210 et 2 220 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ à 1 760 (ester) et 1 680 cm^{-1} (acide).

RMN : ($\delta.10^{-6}$; solvant $CDCl_3$, réf. int. TMS) outre le singulet correspondant au proton de la fonction acide échangeable à l'eau lourde nous observons un singulet à $2{,}42.10^{-6}$ (3 H) ($OCOCH_3$) et un massif complexe entre 7,1 et $7{,}9.10^{-6}$ (4 H) (protons aromatiques).

(*) Séance du 26 avril 1976.

(1) T. F. Rutledge, *Acetylenic Compounds*, Reinhold Book Corp., chap. 8, 1968, p. 314.
(2) K. E. Schulte, *Chim. Thér.*, 4, 1969, p. 496; *Progress in Drugs Res.*, 14, 1970, p. 387.
(3) V. A. Zagorevskii et V. I. Savel'ev, *Z. Org. Khim.*, 3, 1967, p. 1969; *cf. C.A.*, 68, 1968, p. 12640
(4) V. A. Zagorevskii et N. V. Dudykina, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 2383.
(5) P. Babin, *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 111, 1972, p. 41.
(6) V. Prey, et G. Pieh, *Montash. Chem.*, 80, 1949, p. 790.
(7) V. Prey, *Chem. Ber.*, 76. 1943, p. 156.
(8) A. W. Burgstahler et L. R. Worden, *Org. Synth.*, coll., V, 1973, p. 251.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C.N.R.S. (*n°* 35),
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération*,
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. – *Influence de la température sur les bandes de vibration* C—H *des trichloro- et tribromo-*2.4.6*-mesitylènes.* Note (*) de M. **Alpha Oumar Diallo,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les spectres d'absorption infrarouge de $Cl_3C_6(CH_3)_3$ et $Br_3C_6(CH_3)_3$ et leur dépendance de la température sont étudiés dans la région de 7-8 μ. La question des rotations internes des groupements CH_3 des composés à l'état solide est examinée sur la base des changements observés dans le comportement des bandes de vibration. Pour $Br_3C_6(CH_3)_3$ la hauteur de la barrière de réorientation est estimée à 1,2 k.cal.mol^{-1}, mais dans le cas de $Cl_3C_6(CH_3)_3$ les mesures quantitatives sont difficiles en raison du dédoublement des fréquences de déformation antisymétrique CH_3.

Des méthodes spectroscopiques variées [(1), (2), (3)] ont été utilisées pour étudier la rotation interne des groupements CH_3 autour de leurs propres axes de symétrie ternaire dans $C_6H_5CH_3$, $C_6H_3(CH_3)_3$ et $C_6(CH_3)_6$. Il paraît ressortir des résultats obtenus que les mouvements de rotation dépendent fortement de la température et que les hauteurs des barrières peuvent être évaluées en étudiant la variation avec la température des largeurs des bandes associées aux vibrations perpendiculaires des groupements $C-CH_3$ (3). Puisque les trichloro-et tribromo-2.4.6-mésitylènes sont dérivés de $C_6H_3(CH_3)_3$ symétrique par le remplacement des trois atomes d'hydrogène liés au noyau benzénique par les halogènes correspondants, il est instructif d'examiner par spectroscopie vibrationnelle l'influence de telles substitutions sur la mobilité rotationnelle des radicaux CH_3 dans cette catégorie de substances.

$Cl_3C_6(CH_3)_3$ et $Br_3C_6(CH_3)_3$ ont été préparés par l'action du chlore (à l'obscurité) et du brome sur le mésitylène à 0°C en présence de la limaille de fer et purifiés par cristallisation dans le benzène et l'éthanol respectivement [(4), (5)]. Les spectres infrarouges ont été obtenus à partir des échantillons solides pressés avec du KBr et en solution dans CCl_4 et $CHBr_3$ à l'aide de spectromètres « Perkin Elmer » modèles 225 et 21. Les expériences à basse température ont été effectuées en utilisant une cuve à température variable « Beckman RIIC ».

Résultats et discussion. — Les spectres d'absorption infrarouge de $Cl_3C_6(CH_3)_3$ et $Br_3C_6(CH_3)_3$ ainsi obtenus sont reproduits en partie dans les figures 1 et 2 respectivement. Le fait que le nombre de bandes observées est le même à l'état solide et en solution indique clairement que les fréquences correspondantes doivent être associées à des vibrations intramoléculaires. En raison de notre ignorance des structures réelles des composés, il paraît difficile de trouver un critère sûr permettant l'identification de ces bandes et leur

	Description approximative des modes de vibration	
Composés	Déformation antisymétrique CH_3 $\delta_{as}(CH_3)$ cm^{-1}	Déformation symétrique CH_3 $\delta_s(CH_3)$ cm^{-1}
$Cl_3C_6(CH_3)_3$	1 460, 1445	1 380
$Br_3C_6(CH_3)_3$	1445	1 350

attribution à des modes de vibration bien définis. Toutefois, la comparaison des présents spectres avec ceux de molécules apparentées de symétries connues permet de conclure que les absorptions en question sont caractéristiques des vibrations de déformation des groupements CH_3. C'est donc uniquement en nous appuyant sur les corrélations empiriques que les attributions des fréquences fondamentales présentées dans le tableau ci-joint ont été obtenues (les groupements CH_3 sont considérés en première approximation comme des vibrateurs autonomes de symétrie locale C_{3v}).

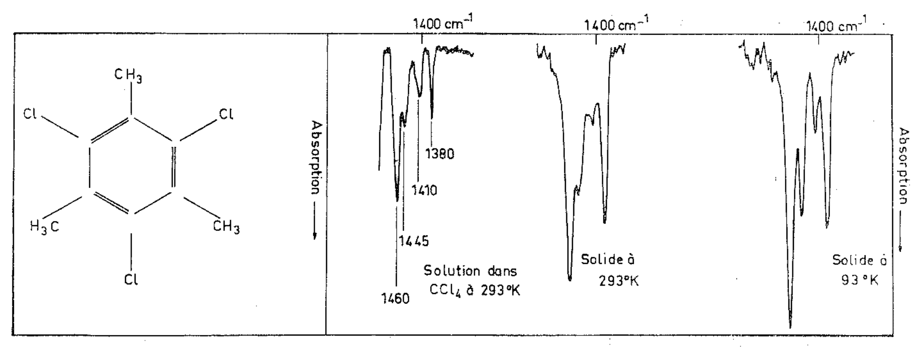


Fig. 1. — Spectres d'absorption infratouge du trichloro-2.4.6-mésitylène dans la région des vibrations de déformation CH_3.

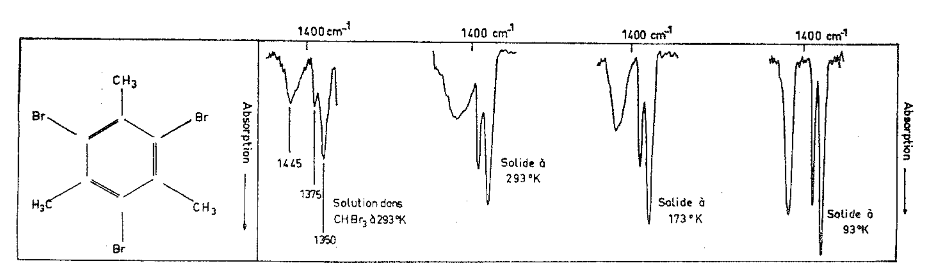


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouges du tribromo-2.4.6-mésitylène dans la région des vibrations de déformation CH_3.

Nous ne possédons pas d'interprétation sûre des bandes à 1 410 cm^{-1} | $Cl_3C_6(CH_3)_3$ | et à 1 375 cm^{-1} | $Br_3C_1(AH_3)_3$ |.

On peut résumer comme suit les résultats obtenus. L'allure générale des bandes $\delta_s(CH_3)$ est presque la même pour les deux composés. Le seul changement consiste en un déplacement des fréquences et en une redistribution des intensités d'absorption. Dans la région des $\delta_{as}(CH_3)$ (vibrations de type perpendiculaire) $Cl_3C_6(CH_3)_3$ présente deux bandes d'inégales intensités qui persistent en solution alors que $Br_3C_6(CH_3)_3$ ne possède dans ce domaine qu'une seule bande assez large à la température ordinaire (voir *fig.* 1 et 2). Apparemment le dédoublement de fréquences dans le spectre de $Cl_3C_6(CH_3)_3$ peut s'expliquer par une levée de dégénérescence de la vibration due à des interactions stériques entre les groupements CH_3 et les atomes de chlore situés en position ortho!

Aux basses températures la bande $\delta_{as}(CH_3)$ de $Br_3C_6(CH_3)_3$ devient de plus en plus fine, l'intensité de son maximum augmente graduellement tout en conservant un contour

général régulier. Le spectre correspondant de $Cl_3C_6(CH_3)_3$ varie certainement aussi avec la température mais l'analyse des causes possibles de cette variation est difficile en raison du dédoublement de la bande dans cette région. Par contre, le spectre de $Br_3C_6(CH_3)_3$ est particulièrement intéressant parce que les changements observés dans le comportement de la bande $\delta_{as}(CH_3)$ à 1 445 cm^{-1} de ce composé sont assez semblables à ceux qu'on peut prévoir pour des molécules possédant une mobilité rotationnelle dans les phases condensées. On ne doit toutefois pas perdre de vue que les variations anormales des intensités des bandes d'absorption dans les solides peuvent être dues à d'autres causes ([6]). Mais dans le cas présent, la réduction considérable de la largeur de la bande $\delta_{as}'(CH_3)$ de $Br_3C_6(CH_3)_3$ (voir *fig.* 2) et l'absence de dédoublement de la fréquence correspondante (la vibration est supposée doublement dégénérée) sont suffisamment caractéristiques pour suggérer que les groupements CH_3 peuvent se réorienter dans la phase solide à la température ordinaire. Aux basses températures les mouvements de rotation sont de plus en plus difficiles en raison de l'accroissement des interactions moléculaires et la bande devient fine. On peut donc supposer que la variation de la largeur $\Delta\nu_{1/2}$ de la bande avec la température suit la loi exponentielle $\Delta\nu_{1/2} \approx \exp(-U_r/RT)$ où U_r est la hauteur de la barrière de réorientation, R la constante des gaz et T la température absolue [([7]), ([8])].

A l'aide des valeurs mesurées de $\Delta\nu_{1/2}$ et de T suivantes :

$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1}).......	96	58	32	21
T (°K)............	293	173	116	93

la barrière de rotation des groupements CH_3 dans $Br_3C_6(CH_3)_3$ à l'état solide a été estimée à 1,2 k.cal.mol^{-1}.

Il est intéressant de noter que le résultat ainsi obtenu est considérablement plus élevé que la valeur de 14 cal.mol^{-1} trouvée par Rudolph et coll. ([1]) pour $C_6H_5CH_3$ à partir du spectre de micro-ondes de ce composé. Toutefois dans le cas présent la différence pour le moins inattendue dans le comportement des spectres de $Cl_3C_6(CH_3)_3$ et $Br_3C_6(CH_3)_3$ laisse supposer que la seule rotation interne des groupements CH_3 n'explique pas complètement le phénomène observé.

(*) Séance du 14 juin 1976.

([1]) H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaesche et P. Wendling, *Z. Naturforch.*, 22 A, 1967, p. 940.
([2]) J. J. Rush, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 3396.
([3]) R. C. Leech, D. B. Powell et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1.
([4]) E. T. McBee et R. E. Leech, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 393.
([5]) G. F. Hennion et J. G. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 424.
([6]) A. O. Diallo, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 1505.
([7]) A. V. Rakov, *Opt. and Spectros.*, 13, 1962, p. 203.
([8]) R. C. Leech, D. B. Powell et N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1931.

Laboratoire d'Infrarouge,
associé au C.N.R.S.,
Université Paris XI,
Bât. 350,
91405 *Orsay Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'utilisation des moments dipolaires pour l'étude de l'isomérie azido ⇄ tétrazole.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Fayet**, Mlle **Marie-Claire Vertut**, MM. **Pierre Mauret**, **Robert Faure**, **Jean-Pierre Galy**, **Émile-Jean Vincent** et **José Elguero**, transmise par M. Max Mousseron.

On emploie pour la première fois une méthode basée sur la mesure et le calcul des moments dipolaires électriques pour déterminer la position de l'équilibre entre deux isomères de valence. Les constantes d'équilibre ainsi obtenues sont proches de celles déduites des mesures de résonance magnétique nucléaire.

L'examen de quatre récentes mises au point consacrées au problème de l'isomérie azido ⇄ tétrazole en série hétérocyclique [(1) à (4)] montre qu'aucune étude sur les moments dipolaires de ces composés n'a été réalisée à ce jour. Nous présentons ici les résultats préliminaires concernant les trois produits suivants :

1 *a* ⇄ 1 *b*

X = S: 2 *a* ⇄ 2 *b*
X = O: 3 *a* ⇄ 3 *b*

L'étude par RMN du proton (à 100 et à 250 MHz) dans le dioxanne-d_8 et à la température de 28°C de ces trois composés nous a permis de déterminer les trois constantes d'équilibre $K = [a]/[b]$: $K_1 = 2{,}2$; $K_2 = 0{,}8$ et $K_3 > 20$.

Les moments dipolaires électriques, mesurés à 25°C dans le dioxanne, sont donnés dans le tableau, ainsi que les valeurs théoriques des moments de chaque forme *a* ou *b*, calculés par la méthode CNDO/S. En utilisant le type d'interpolation que nous avons déjà appliqué à l'étude de la tautomérie prototropique [(5), (6)], nous avons calculé les constantes d'équilibre.

TABLEAU

Équilibre azido ⇄ tétrazole dans le dioxanne

a ⇄ *b*

Composé	Moment électrique expérimental (D)	Moment calculé μ_a	Moment calculé μ_b	K (μ)	K (RMN)
1.........	3,33	1,16	5,83	2,35	2,2
2.........	4,12	0,78	6,16	1,30	0,8
3.........	2,09	1,01	6,14	10,0	>20

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont comparables (*cf.* tableau), ce qui montre d'une part que la méthode basée sur l'utilisation des moments dipolaires expérimentaux et calculés, peut être appliquée avec succès à l'étude de l'isomérie de valence

azido ⇄ tétrazole, et d'autre part que dans le cas des équilibres prototropiques, trop rapides pour être étudiés par RMN, le phénomène est bien représenté par les constantes d'équilibre calculées à partir des moments dipolaires.

Les géométries utilisées dans ces calculs sont, pour les formes azide, déduite de la structure de l'azido-3 phényl-4 pyrazole ([7]) et, pour les formes tétrazole, du tétrazolo [5.1-*b*] benzothiazole **2** *b* ([8]). Dans tous les cas nous avons choisi pour les azides une géométrie du type E avec des angles CNN de 144° et NNN de 172° ([7]). Des études sont actuellement en cours pour déterminer la conformation de ces azides en solution.

aE *aZ*

Les moments dipolaires de ces trois composés ont été également mesurés à la température de 45°C (**1**, μ = 3,15; **2**, μ = 3,85; **3**, μ = 2,09). Dans le cas du dérivé oxygéné **3** l'absence de variation du moment dipolaire expérimental en passant de 25 à 45°C confirme que la forme azide **3** *a* est pratiquement la seule présente en solution dans le dioxanne. En ce qui concerne les deux autres composés la diminution du moment dipolaire correspond à un déplacement de l'équilibre vers la forme azide, avec une variation d'entropie de l'ordre de 10 u. e., compatible avec les valeurs de S déterminés par RMN pour ce genre d'équilibre [([9]), ([10])].

(*) Séance du 14 juin 1976.

([1]) M. Tisler, *Synthesis*, 3, 1973, p. 123.
([2]) R. N. Butler, *Chem. Ind.*, London, 1973, p. 371.
([3]) E. Alcade et J. Mendoza, dans E. Alcade, *Thèse*, Barcelone, 1974.
([4]) V. Ya Pochinok, L. F. Avramenko, P. S. Grigorenko et V. N. Skopenko, *Russ. Chem. Rev.*, 44, 1975, p. 481.
([5]) P. Mauret, J. P. Fayet, M. Fabre, J. Elguero et M. C. Pardo, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1483.
([6]) R. M. Claramunt, J. P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret et J. Elguero, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 545.
([7]) P. Domiano et A. Musatti, *Cryst. Struct. Comm.*, 3, 1974, p. 713.
([8]) P. Domiano et A. Musatti, *Cryst. Struct. Comm.*, 3, 1974, p. 335.
([9]) C. Temple, M. C. Thorpe, W. C. Coburn et J. A. Montgomery, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 935.
([10]) R. Faure, Résultats non publiés.

Laboratoire de Chimie moléculaire,
Université d'Aix-Marseille III,
13000 *Marseille*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du champ appliqué sur la permittivité d'une émulsion*. Note (*) de MM. **Constantino Grosse** et **Jean-Louis Greffe**, transmise par M. Jean Barriol.

La permittivité des émulsions est étudiée en champ fort. De nouvelles formules sont proposées tant en faibles qu'en fortes concentrations. Elles montrent que la permittivité d'une émulsion croît avec le carré du champ, contrairement aux comportements classiques des phases continues.

Dans une émulsion, les micelles liquides ont une forme sphérique due aux forces de tension superficielle qui tendent à leur conférer une surface minimale. Par contre, l'action d'un champ électrique tend à les déformer. La configuration d'équilibre dans un champ uniforme est alors celle où toutes les micelles ont une géométrie de révolution autour de la direction du champ. Dans ce qui suit, nous allons supposer que cette géométrie, *a priori* inconnue, et non déterminable analytiquement, est celle d'un ellipsoïde de révolution (autour de l'axe noté 1).

Afin de déterminer le sens de la déformation, c'est-à-dire de chercher si l'ellipsoïde d'équilibre est prolate ou oblate, nous considérons l'énergie électrostatique d'une micelle ellipsoïdale, de volume v. Cette énergie est [1] :

$$W_e = \frac{1}{2} \int_v \varepsilon_0 (\varepsilon_C - \varepsilon_D) E_D E_{C\infty} \, dv, \tag{1}$$

où ε_C et ε_D sont respectivement les permittivités des phases continue et dispersée, où E_D est le champ (uniforme) dans la micelle et $E_{C\infty}$ le champ de Maxwell d'un milieu continu de permittivité ε_C. Comme l'équation de Laplace est soluble dans ce cas, E_D s'exprime exactement en fonction de $E_{C\infty}$, si bien que

$$W_e = -\frac{3}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_C \frac{\varepsilon_D - \varepsilon_C}{2\varepsilon_C + \varepsilon_D + 3\xi_1 (\varepsilon_D - \varepsilon_C)} E_{C\infty}^2, \tag{2}$$

où ξ_1 est le paramètre d'anisotropie de forme de l'ellipsoïde [2], s'annulant dans le cas sphérique ($\xi_2 = \xi_3 = -\xi_1/2$).

On déduit de cette expression que, pour que l'énergie électrostatique de la micelle ellipsoïdale ($\xi_1 \neq 0$) soit moindre que celle de la micelle sphérique ($\xi_1 = 0$), il est nécessaire que le coefficient d'anisotropie soit négatif. Ce résultat est important et il montre que, indépendamment de la relation existant entre les permittivités ε_D et ε_C des deux phases, l'action du champ électrique tend à déformer la micelle en l'allongeant, c'est-à-dire en la transformant en un ellipsoïde prolate. C'est l'importance de cette déformation qui est maintenant calculée.

Une micelle ellipsoïdale est caractérisée par son volume $v = 4\pi a_1 a_2^2/3 = 4\pi a^3/3$, qui est constant si on néglige l'électrostriction, et par son excentricité prolate

$e_p = (1-a_2^2/a_1^2)^{1/2}$. Son énergie de tension superficielle est par ailleurs

$$\text{(3)} \qquad W_s = \gamma s,$$

où γ est le coefficient de tension interfaciale et s l'aire de l'ellipsoïde. Le facteur d'anisotropie de la micelle soumise à un champ extérieur est déterminé par la condition que l'état stable correspond à un minimum de l'énergie totale

$$\text{(4)} \qquad \frac{dW_e}{de_p} + \frac{dW_s}{de_p} = 0,$$

la résolution de cette équation donne aisément

$$\text{(5)} \qquad \xi_1 = -\frac{3}{10}\,\frac{\varepsilon_0\,\varepsilon_C(\varepsilon_D-\varepsilon_C)^2}{(2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D)^2}\,\frac{a\,E_{C\infty}^2}{\gamma},$$

ce qui est conforme au résultat obtenu par O'Konski-Thacher ([3]) et ce qui montre que le coefficient d'anisotropie dépend linéairement du rayon moyen des micelles et que, par conséquent, la déformation peut être importante si celles-ci sont grandes.

La théorie de la permittivité des émulsions à micelles ellipsoïdales ([4]) s'applique ici simplement, car tous les ellipsoïdes sont orientés suivant la direction du champ et il n'y a donc pas à prendre de moyenne sur les orientations. La permittivité de l'émulsion ε_E est donc simplement

$$\text{(6)} \qquad \varepsilon_E = \varepsilon_C\,\frac{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D+3\,\xi_1(\varepsilon_D-\varepsilon_C)+2\,\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D+3\,\xi_1(\varepsilon_D-\varepsilon_C)-\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)},$$

où φ_D est la fraction volumique de la phase dispersée.

Discussion. — On peut apprécier l'importance du rôle joué par le coefficient d'anisotropie si l'on considère les deux cas limites : quand les ellipsoïdes dégénèrent en aiguilles orientées avec le champ ($\xi_1 = -1/3$) ou en disques perpendiculaires au champ ($\xi_1 = 2/3$). Dans ces cas, l'expression de la permittivité devient respectivement

$$\text{(7)} \qquad \varepsilon_E = \varepsilon_C\,\frac{3\,\varepsilon_C+2\,\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}{3\,\varepsilon_C-\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}; \qquad \xi_1 = -\frac{1}{3},$$

$$\text{(8)} \qquad \varepsilon_E = \varepsilon_C\,\frac{3\,\varepsilon_D+2\,\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}{3\,\varepsilon_D-\varphi_D(\varepsilon_D-\varepsilon_C)}; \qquad \xi_1 = \frac{2}{3}$$

et on observe qu'à la limite des faibles concentrations ces dernières relations deviennent respectivement celles obtenues par Wiener ([5]) en considérant dans un condensateur une stratification en couches parallèles au champ E et une stratification en couches perpendiculaires.

Enfin pour de faibles excentricités, l'expression de la permittivité de l'émulsion peut être comparée à sa valeur en champ nul

$$\text{(9)} \qquad \varepsilon_E = (\varepsilon_E)_{E=0}\left[1-9\,\xi_1\,\varphi_D\left(\frac{\varepsilon_D-\varepsilon_C}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D}\right)^2\right],$$

expression qui montre que, contrairement au résultat obtenu avec des micelles ellipsoïdales orientées aléatoirement ([4]), la permittivité varie dans ce cas linéairement avec le coefficient d'anisotropie.

On déduit aussi que pour les faibles concentrations et après avoir exprimé le coefficient d'anisotropie en fonction du champ, la permittivité augmente proportionnellement au carré de ce champ, suivant :

$$\varepsilon_E = (\varepsilon_E)_{E=0}\left[1+\frac{27}{10}\varepsilon_0\,\varepsilon_C\left(\frac{\varepsilon_D-\varepsilon_C}{2\,\varepsilon_C+\varepsilon_D}\right)^4\frac{\varphi_D\,a\,E^2}{\gamma}\right]. \tag{10}$$

Cet effet se superpose donc aux effets non linéaires usuels qui entraînent généralement une diminution de la permittivité de chaque phase avec le champ.

Notre formule peut être étendue au cas des concentrations élevées à l'aide de la méthode d'intégration de Bruggeman ([6]) appliquée à la relation différentielle :

$$\frac{d\varepsilon'_E}{\varepsilon'_E}=\frac{3(\varepsilon_D-\varepsilon'_E)}{2\,\varepsilon'_E+\varepsilon_D+3\,\xi_1(\varepsilon_D-\varepsilon'_E)}\,\frac{d\,\varphi'_D}{1-\varphi'_D}. \tag{11}$$

L'intégration est exacte, et généralise le résultat donné par Bruggeman en l'absence d'anisotropie

$$\frac{\varepsilon_D-\varepsilon_E}{\varepsilon_D-\varepsilon_C}\left(\frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_E}\right)^{(1/3)+\xi_1}=1-\varphi_D. \tag{12}$$

Pour des concentrations élevées, la valeur du coefficient d'anisotropie peut être obtenue d'une façon approchée à l'aide du modèle de Polder-Van Santen ([7]) qui consiste à considérer la micelle plongée dans un continu de permittivité ε_E où règne le champ initialement non perturbé E :

$$\xi_1=-\frac{3}{10}\,\frac{\varepsilon_0\,\varepsilon_E(\varepsilon_C-\varepsilon_E)^2}{(2\,\varepsilon_E+\varepsilon_D)^2}\,\frac{a\,E^2}{\gamma}. \tag{13}$$

La combinaison des équations (12) et (13) permet de donner l'expression implicite mais définitive et valable à n'importe quelle concentration de la permittivité d'une émulsion en fonction du champ

$$\left[\frac{1}{3}-\frac{3}{10}\,\frac{\varepsilon_0\,\varepsilon_E(\varepsilon_D-\varepsilon_E)^2}{(2\,\varepsilon_E+\varepsilon_D)^2}\,\frac{a\,E^2}{\gamma}\right]Ln\frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_E}+Ln\frac{\varepsilon_D-\varepsilon_E}{\varepsilon_D-\varepsilon_C}=Ln(1-\varphi_D). \tag{14}$$

L'étude complète de cette équation étend aux concentrations élevées les conclusions de l'étude aux faibles concentrations. La permittivité d'une émulsion augmente en fonction du carré du champ à toute concentration.

(*) Séance du 24 mai 1976.

([1]) J. Barriol, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.
([2]) J.-M. Thiebault, J. L. Rivail et J. Barriol, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 2, n° 68, 1972, p. 1253.
([3]) C. T. O'Konski et H. C. Thacher, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 955.
([4]) C. Grosse et J.-L. Greffe, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 95.
([5]) O. Wiener, *Abh. Math. Phys.*, 32, 1912, p. 509.
([6]) D. A. G. Bruggeman, *Ann. der Phys.*, 24, 1935, p. 636.
([7]) D. Polder et J. H. Van Santen, *Physica*, 12, 1946, p. 257.

C. G. :
Instituto de Fisica,
Faculdad de Ciencas Exactas y Tecnologiá,
Universidad Nacional de Tucumán,
Tucumán,
République d'Argentine;

J.-L. G. :
Laboratoire des Sciences du Génie chimique,
C.N.R.S.-E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex*
et

Laboratoire de Chimie théorique,
E.R.A. n° 22 du C.N.R.S.,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CALORIMÉTRIE. — *Correcteur automatique d'inertie pour calorimètres à conduction et analyseurs calorimétriques différentiels.* Note (*) de M. **Jean-Paul Dubes**, Mlle **Marguerite Barres** et M. **Henri Tachoire**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente ([8]), on a exposé les premiers résultats concernant l'application du titrage microcalorimétrique à la description thermodynamique d'équilibres en solution. Si l'inertie calorimétrique est « corrigée », le domaine d'application de la méthode est élargi : on décrit ici un dispositif électronique de correction instantanée de cette inertie.

Cet instrument est particulièrement intéressant dans le domaine du titrage calorimétrique, de l'analyse calorimétrique différentielle, de la mesure calorimétrique de paramètres cinétiques.

Le principe même de la construction des calorimètres à fluxmètres fait que les thermogrammes enregistrés ne représentent pas exactement la thermogenèse des processus étudiés. L'inertie de ces instruments affecte leur application en cinétique; dans la mesure où elle diminue leur « pouvoir séparateur », elle peut empêcher l'établissement d'un bilan thermique exact lorsque le processus étudié comporte plusieurs « étapes ».

Ainsi, le problème général de l'obtention de la thermogenèse doit être résolu dans de nombreux cas : plusieurs méthodes ont été proposées [([1]) à ([7])], méthodes graphiques, numériques ou électriques.

Dans un travail précédent ([8]), nous avons développé une méthode de titrage microcalorimétrique qui permet d'obtenir les constantes et les accroissements d'enthalpie liés à des équilibres en solution. Cette méthode est fondée sur l'analyse des thermogenèses correspondant au déplacement de ces équilibres.

Lorsque le débit thermique varie lentement dans le temps, les thermogrammes $s(t)$ obtenus sont une bonne image des thermogenèses $e(t)$ et aucun traitement n'est nécessaire. C'est l'inverse dans le cas contraire. Pour généraliser l'application du titrage microcalorimétrique et développer l'usage de la calorimétrie dans les études d'ordre cinétique, nous avons mis au point une technique qui, sans altérer la sensibilité et les caractéristiques physiques du système calorimétrique proprement dit, permet de diviser facilement par plus de 25 la grandeur qu'on a coutume d'appeler constante de temps. Cette méthode, destinée à rendre plus commode l'instrumentation, fournit donc une grandeur très proche de la thermogenèse réelle.

DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE DÉVELOPPÉE. — La linéarité du système calorimétrique ([5]) conduit à exprimer, avec une bonne approximation, les variations de $s(t)$ en fonction de $e(t)$ par une équation différentielle linéaire à coefficients constants ([9]) :

$$\text{(I)}\qquad A_m \frac{d^m e(t)}{dt^m} + \ldots + A_1 \frac{de(t)}{dt} + A_0\, e(t) = B_n \frac{d^n s(t)}{dt^n} + \ldots + B_1 \frac{ds(t)}{dt} + B_0\, s(t).$$

Soit $E(p)$ et $S(p)$ les transformées de Laplace de $e(t)$ et $s(t)$. Si l'on admet qu'à l'instant 0 les fonctions $e(t)$ et $s(t)$ et leurs dérivées successives sont nulles,

$$\text{(II)}\qquad \begin{cases} e(t) = 0, & \dfrac{de(t)}{dt} = 0, & \ldots, & \dfrac{d^{m-1} e(t)}{dt^{m-1}} = 0, \\ s(t) = 0, & \dfrac{ds(t)}{dt} = 0, & \ldots, & \dfrac{d^{n-1} s(t)}{dt^{n-1}} = 0. \end{cases}$$

L'application de la transformation de Laplace à l'équation (1) conduit à la relation

$$S(p) = \frac{A_m p^m + \ldots + A_1 p + A_0}{B_n p^n + \ldots + B_1 p + B_0} E(p).$$

Soit

$$S(p) = H(p) . E(p);$$

H (*p*) est une grandeur caractéristique du système calorimétrique et indépendante de la forme de *e* (*t*) et *s* (*t*). C'est la fonction de transfert du système

$$H(p) = \frac{A_m p^m + \ldots + A_1 p + A_0}{B_n p^n + \ldots + B_1 p + B_0}.$$

La détermination de cette fonction dans un cas particulier où *e* (*t*) et *s* (*t*) sont connus permet d'obtenir *e* (*t*) à partir de *s* (*t*) dans n'importe quel cas pourvu que la « géométrie »

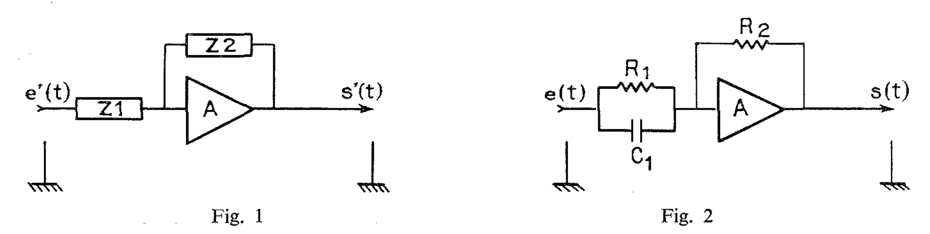


Fig. 1. — Circuit analogique fondamental.

Fig. 2. — Circuit correcteur d'inertie; schéma de principe.

du dispositif expérimental soit la même ($A_m, \ldots, A_0; B_n, \ldots, B_0$, inchangés). La détermination de la fonction de transfert est effectuée simplement en utilisant une thermogenèse de référence *e* (*t*) connue (puissance électrique par exemple).

Par exemple, si l'on développe dans la cellule calorimétrique expérimentale une puissance constante [échelon *u* (*t*)] la réponse $s_u(t)$ du système détecteur peut être mise sous la forme ([1]) :

$$s_u(t) = \sum_{i=1}^{n} C_i (e^{\omega_i t} - 1).$$

Les coefficients $1/\omega_i$ (constantes de temps) décroissent rapidement lorsque *i* augmente : en pratique, $s_u(t)$ peut être représenté, avec une bonne approximation, par une somme de deux ou trois termes (cas du calorimètre de Calvet par exemple).

Une étude mathématique a permis de montrer que la fonction de transfert d'un système qui fait correspondre à l'échelon unité *u* (*t*) un signal $s_u(t)$ décrit par la somme

$$\sum_i C_i (e^{\omega_i t} - 1)$$

est de la forme ([9]) :

$$H(p) = \sum_{i=1}^{n} \frac{\omega_i C_i}{p - \omega_i}.$$

Les relations (2) fournissent n équations qui permettent d'exprimer les coefficients C_i. On trouve finalement que H (p) est de la forme

$$H(p) = \frac{\omega_1}{p-\omega_1} \frac{\omega_2}{p-\omega_2} \cdots \frac{\omega_n}{p-\omega_n},$$

produit de n termes de forme générale $\omega_i/p-\omega_i$.

On connaît bien les circuits analogiques constitués par un amplificateur opérationnel A possédant un gain et une impédance d'entrée très élevés et comportant une boucle de contre-réaction à travers une impédance Z_2.

Si l'on applique à l'entrée d'un tel circuit (*fig.* 1), à travers une impédance Z_1, un signal $e'(t)$, on obtient, à la sortie, un signal $s'(t)$ tel que

$$\frac{e'(t)}{Z_1} = \frac{s'(t)}{Z_2},$$

soit, en notation de Laplace,

$$S'(p) = \frac{Z_2(p)}{Z_1(p)} E'(p).$$

Le rapport $Z_2(p)/Z_1(p)$ est la fonction de transfert $H'(p)$ du circuit.

Si l'on relie en série deux systèmes, la fonction de transfert de l'ensemble obtenu est égale au produit des fonctions de transfert de ces deux systèmes. En appliquant la réponse $s(t)$ d'un dispositif calorimétrique dont la fonction de transfert est H (p) à l'entrée d'un circuit dont la fonction de transfert est l'inverse de H (p), on obtient, à la sortie de ce circuit, un signal $s'(t)$ tel que sa transformée $S'(p)$ vérifie la relation

$$S'(p) = H'(p).E'(p) = \frac{1}{H(p)}.H(p).E(p) = E(p).$$

La fonction de transfert H (p) ayant la forme d'un produit de plusieurs termes $\omega_i/p-\omega_i$, il est facile de construire un circuit possédant une fonction de transfert $H'(p)$ inverse en reliant en série plusieurs étages dont la fonction de transfert est de la forme

$$\frac{p-\omega_i}{\omega_i}.$$

Dans le cas où l'on adopte une équation différentielle du second ordre pour lier les signaux $e(t)$ et $s(t)$, H (p) devient

$$\frac{\omega_1 . \omega_2}{(p-\omega_1)(p-\omega_2)}.$$

On obtient un « circuit correcteur » possédant une fonction de transfert inverse en associant, en série, deux circuits du type représenté par la figure 2.

En fait, il est difficile d'utiliser ce schéma théorique : pour éviter une amplification considérable des bruits et parasites électriques, il est nécessaire de rendre le système intégrateur en plaçant un condensateur en parallèle avec la résistance R_2. La valeur de sa capacité doit être choisie de façon à intégrer les signaux parasites sans que la fonction de transfert soit modifiée de manière sensible [10].

Dans le cas particulier envisagé (circuit à deux étages), on obtient facilement une division par 25 de la constante de temps du système calorimétrique.

Ce résultat permet d'envisager une extension très intéressante du domaine d'application de la calorimétrie à conduction et de l'analyse calorimétrique différentielle. Cette extension concerne plusieurs branches de la chimie physique : détermination de paramètres cinétiques réactionnels, description d'équilibres en solution et détermination directe d'enthalpies partielles de mélange par titrage, étude de stabilités thermiques...

Simultanément, l'utilisation d'un système corrigeant instantanément la plus grande partie de l'inertie permet, en calorimétrie à conduction, de réduire les périodes de stabilisation (habituellement très longues) avant chaque expérience. Ce résultat entraîne toujours un gain de temps important mais se révèle évidemment très utile lors des études cinétiques.

(*) Séance du 28 juin 1976.

(1) G. LAVILLE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1060.
(2) E. CALVET et F. M. CAMIA, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 818.
(3) O. ROSE, *Thèse de 3e cycle*, Marseille, 1964.
(4) Y. THOUVENIN, C. HINEN et A. ROUSSEAU, *Colloque int. du C.N.R.S.*, Marseille, 1965.
(5) C. BRIE, *Thèse*, Lyon, 1971; C. BRIE, J.-L. PETIT et P.-C. GRAVELLE, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1107, 1115 et 1122.
(6) E. ROJAS, *Thèse*, Barcelone, 1971; J. NAVARRO, V. TORRA et E. ROJAS, *Anales de fisica*, 67, 1971, p. 367.
(7) R. ROMANETTI et C. ZAHRA, *Thermochim. Acta*, 12, 1975, p. 343.
(8) M. BARRES, J.-P. REDOUTE, R. ROMANETTI, C. ZAHRA et H. TACHOIRE, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 363.
(9) J. C. GILLE, Pl. DECAULNE et M. PELLEGRIN, *Théorie et calcul des asservissements linéaires*, Dunod, Paris, 1973.
(10) ANVAR et J.-P DUBES, Brevet français n° 76/11 963.

Laboratoire de Thermochimie,
Université de Provence,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

ÉLECTROCHIMIE. – *Influence de l'hydrure* AlH_3 *dans le calcul du diagramme potentiel-pH de l'aluminium.* Note (*) de M. **Georges Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme théorique potentiel-pH de l'aluminium a été recalculé en y introduisant l'hydrure AlH_3. L'observation des équilibres de celui-ci est discutée en fonction de la valeur de son potentiel chimique standard. On démontre la nécessité de l'existence d'une importante surtension pour la réaction de dégagement de l'hydrogène.

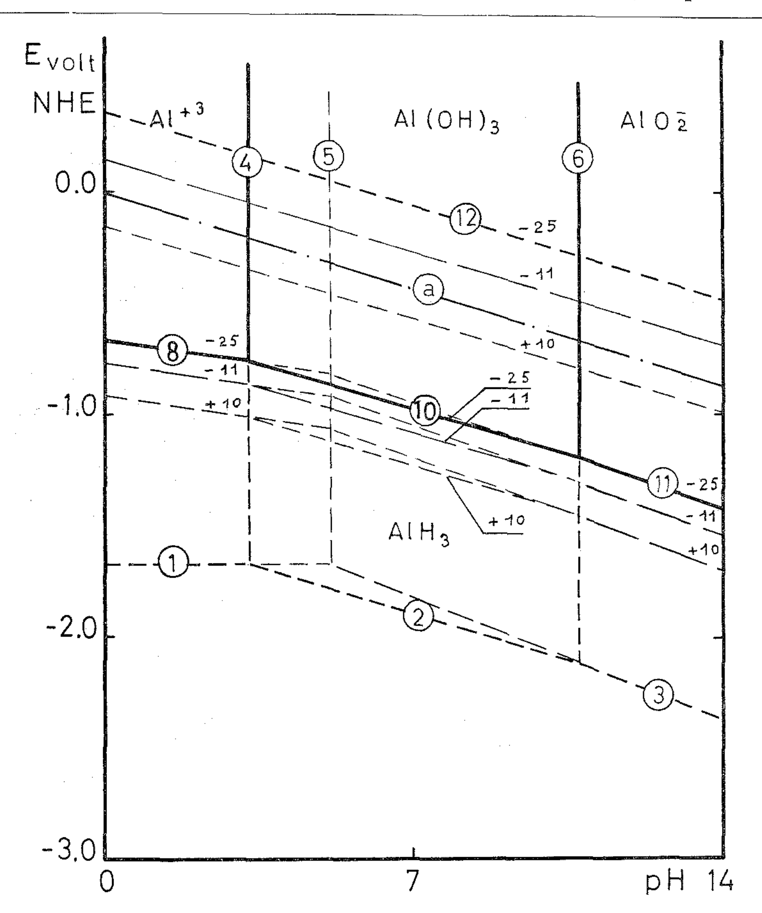
Le diagramme potentiel-pH actuellement utilisé pour l'aluminium [1] a été calculé en ne faisant intervenir ni les composés monovalents ni les hydrures. Il nous a paru utile de recalculer ce diagramme en y introduisant ces derniers, bien que nous ne connaissons que leur enthalpie de formation ΔH^0_f et non leur potentiel chimique standard.

Nous avons utilisé les valeurs du tableau I pour le calcul des équilibres thermodynamiques.

Nous avons considéré les équilibres suivants :

	Réactions	E_0 (V) ./.E.H.N.	dE/dpH mV/μ.pH
(1)	$Al \Leftrightarrow Al^{+3} + 3e^-$	−1,66	0
(2)	$Al + 3OH^- \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3e^-$	−2,305	−59
(3)	$Al + 2OH^- \Leftrightarrow AlO_2^- + 2H^+ + 3e^-$	−1,812 (pH = 7)	−78,7
	$Al + 4OH^- \Leftrightarrow H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^-$	−2,35 (pH = 14)	
(4)	$Al^{+3} + 3OH^- \Leftrightarrow Al(OH)_3$		
	$k = 1{,}9.10^{-6,3}$		
	$\Delta G = -44{,}07$ kcal/mole		
	$\text{Log}[Al^{+3}] = 9{,}66 - 3\text{ pH}$		
(5)	$Al^{+3} + 2OH^- \Leftrightarrow AlO_2^- + 2H^+$		
	$\Delta G = -10{,}49$ kcal/mole		
	$\text{Log}[Al^{+3}] = \log AlO_2^- + 20{,}30 - 4\text{ pH}$		
(6)	$Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$		
	$\Delta G = 4{,}58$ kcal/mole		
	$\text{Log}(AlO_2^-) = -10{,}64 + \text{pH}$		
(7)	$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3/2\,H_2$		
	$\Delta G = -101{,}83$ kcal/mole		
(8)	$AlH_3 = Al^{+3} + 3H^+ + 6e^-$	Tableau II	−29,5
(9)	$AlH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H_2$		
(10)	$AlH_3 + 3OH^- = Al(OH)_3 + 3H^+ + 6e^-$	Tableau II	−59
(11)	$AlH_3 + 2H_2O = AlO_2^- + 7H^+ + 6e^-$	Tableau II	−69
	$AlH_3 + 3H_2O = H_2AlO_3^- + 7H^+ + 6e^-$		
(12)	$AlH_3 = Al + 3H^+ + 3e^-$	Tableau II	−59

Les variations des caractéristiques des équilibres 8, 10, 11 et 12 ont été calculées en fonction de différentes valeurs possibles de μ_0 pour l'hydrure AlH_3 solide. Les valeurs choisies ont été −25, −11 et +10 kcal/mole. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II.



Les résultats sont portés sur la figure pour les valeurs correspondant aux concentrations $[Al^{+3}] = 1$ et $[AlO_2^-] = 1$.

TABLEAU I

Composé	État	Nombre d'oxydation	μ_0 (kcal/mole)	ΔH_f^0 (kcal/mole)	S^0 (cal/mole/deg)	Référence
Al.........	solide	0	0	0,0	6,79	(2)
Al^{+3}.......	dissous	+3	−115,...	−125,4	–	(2)
Al $(OH)_3$...	solide	+3	−271,900	−304,9	(17)	(2)
AlO_2^-......	dissous	+3	−200,710	−218,6	(25)	(2)
$H_2AlO_3^-$....	dissous	+3	−255,200	–	–	(2)
AlH_3.......	solide	−3	–	− 11 (± 2,3)	–	(3)

Quelle que soit la valeur adoptée pour le potentiel chimique standard de l'hydrure AlH_3, les valeurs choisies étant obtenues pour des valeurs de l'entropie positive et négative assez faible, nous constatons que ce composé possède un domaine de stabilité thermodynamique qui s'établit aux dépens de celui du métal.

Toutefois, comme il a été observé pour le magnésium ([4]), nous constatons que les équilibres de l'hydrure se situent dans le domaine d'instabilité thermodynamique de l'eau et de ce fait ces équilibres ne pourront être observés que si la surtension de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'anode, dans les conditions de l'expérience, est suffisante.

TABLEAU II

μ_0 (AlH_3) (kcal/mole)	E_{10} pH 0	E_{10} pH 7	E_{10} pH 14	E_{11} pH 7	E_{11} pH 14	E_8 pH 0	E_{12} pH 0	E_{12} pH 7
−25..........	−0,559	−0,972	−1,385	−0,937	−1,420	−0,650	+0,362	−0,051
−11..........	−0,659	−1,072	−1,485	−1,037	−1,520	−0,753	+0,159	−0,254
+10..........	−0,811	−1,224	−1,637	−1,189	−1,672	−0,904	−0,144	−0,557

On constate que cette surtension qui est égale à la différence de potentiel existant entre le potentiel de l'électrode à hydrogène pour le pH de la solution et le potentiel d'équilibre de l'hydrure dans les mêmes conditions, devra être égale au minimum, dans le cas le plus favorable à environ 0,7 V. L'équilibre qui sera le plus facilement observable dans ces conditions sera celui entre l'hydrure et l'hydroxyde (10) car en milieu acide l'hydrure est peu stable; en effet la réaction

$$AlH_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{+3} + 3H_2$$

a une énergie libre de réaction qui pour les trois valeurs de μ_0 envisagée précédemment aura respectivement pour valeur : −100, −104 et −125 kcal/mole.

Cependant, seule la confrontation avec les valeurs expérimentales permettra de déterminer les limites exactes dans lesquelles la surtension de la réaction de dégagement de l'hydrogène est suffisante pour permettre l'observation des équilibres de l'hydrure.

(*) Séance du 14 juin 1976.

([1]) M. POURBAIX, *Atlas d'équilibre électrochimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 168.
([2]) W. M. LATIMER, *Oxidation Potential*, Prentice Hall, London, 1953, p. 282.
([3]) W. M. MUELLER, *Metal Hydrides*, Academic Press, New York, London, 1968, p. 579 et C. E. MESSER, *USAEC*, Rep. NYO 8028, Tufts. Univ., 5 mai 1960.
([4]) G. G. PERRAULT, *J. Electroanal. Chem.*, 51, 1974, p. 107.

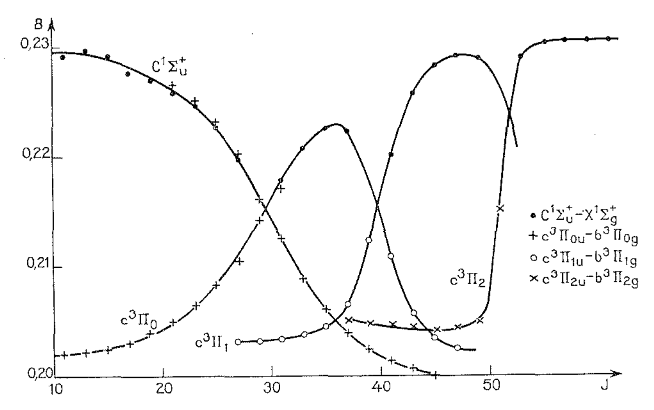
C.N.R.S.,
Laboratoire d'Électrolyse de Bellevue,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Perturbations dans les états* $C\,^1\Sigma_u^+$ *et* $c\,^3\Pi_u$ *du radical* P_2. Note (*) de MM. **Jean Brion, Jacques Malicet** et Mme **Marie-France Merienne-Lafore**, présentée par M. Georges Champetier.

Des perturbations sont mises en évidence dans les niveaux $v = 2$ et 6 de l'état $c\,^3\Pi_u$ du radical P_2 au cours de l'analyse des bandes 2-3, 6-0 et 6-1 de la transition visible. Il est montré que les niveaux $v = 2$ et 5 de l'état $C\,^1\Sigma_u^+$ sont responsables de ces perturbations. L'observation d'extra-raies dans les spectres du système visible permet de localiser les états $c\,^3\Pi_u$, $b\,^3\Pi_g$ et $a\,^3\Sigma_u^+$ avec précision et d'envisager la déperturbation des paires de niveaux en interaction.

La construction du diagramme énergétique des états $C\,^1\Sigma_u^+$ et $c\,^3\Pi_u$ permet de rendre compte de la plupart des perturbations signalées dans l'état $C\,^1\Sigma_u^+$.

L'étude du système principal $C\,^1\Sigma_u^+ - X\,^1\Sigma_g^+$ du radical P_2 a montré l'existence de perturbations dans la plupart des niveaux de l'état supérieur [1]. Les analyses rotationnelles du système « visible » que nous avons identifié comme étant une transition



Courbe de variation de la constante de rotation B_V pour les niveaux $v = 6\,c\,^3\Pi_u$ et $v = 5\,C\,^1\Sigma^+$.

$c\,^3\Pi_u - b\,^3\Pi_g$ [2] analogue au second système positif de N_2 ont été poursuivies et nous ont permis d'observer des perturbations rotationnelles importantes dans les niveaux $v = 2$ et 6 de l'état $c\,^3\Pi_u$ (analyses rotationnelles des bandes 2-3, 6-0 et 6-1). Les transitions actuellement connues dans la molécule P_2 ne permettent pas de localiser avec précision les états $c\,^3\Pi_u$, $b\,^3\Pi_g$ et $a\,^3\Sigma_u^+$. Toutefois une évaluation de l'énergie de l'état $c\,^3\Pi_u$ [3] laisse prévoir des interactions entre les états $C\,^1\Sigma_u^+$ et $c\,^3\Pi_u$. Le caractère des perturbations observées dans $c\,^3\Pi_u$, où seuls les niveaux *e* sont déplacés confirme cette hypothèse d'une interaction $^1\Sigma_u^+ - {}^3\Pi_u$.

Plusieurs critères nous ont tout d'abord permis de penser que les niveaux $v = 2$ des deux états devaient interagir et d'envisager une déperturbation ne prenant en considération que ces deux seuls niveaux :

— Analogie entre la courbe des perturbations dans l'état $C\,^1\Sigma_u^+$ et la courbe de dédoublement Λ dans le sous-état $c\,^3\Pi_0$.

TABLEAU I

Classements partiels des bandes 2-3, 6-0 et 6-1 du système visible

Bande 2-3 (niveaux *e*)			Bande 6-0 (niveaux *e*)			Bande 6-1 (niveaux *e*)		
J	R	P	J	R	P	J	R	P
				$^3\Pi_0$- $^3\Pi_0$				
			19	21 099,69	21 083,81	19	20 462,09	20 446,19
				076,48 (*)	–		438,97 (*)	–
			21	094,49	076,86	21	457,02	439,41
				073,16 (*)	–		435,69 (*)	416,21 (*)
			23	088,81	069,41	23	451,52	432,12
				069,27 (*)	048,05 (*)		431,92 (*)	410,78 (*)
			25	082,77	061,52	25	445,63	424,39
				064,65 (*)	041,97 (*)		427,55 (*)	404,81 (*)
			27	076,48	053,28	27	439,51	416,36
				059,33 (*)	035,17 (*)		422,40 (*)	398,20 (*)
			29	070,01 (*)	044,74	29	433,25 (*)	407,98
				053,17	027,59 (*)		416,36	390,87 (*)
			31	063,49 (*)	036,07 (*)	31	426,95 (*)	399,53 (*)
				045,99	019,23		409,45	382,67
				$^3\Pi_1$- $^3\Pi_1$				
			37	20 920,70	20 889,65	37	20 284,87	20 253,91
				912,78 (*)	879,52 (*)		276,92 (*)	–
			39	911,22 (*)	877,66	39	275,69 (*)	242,16
				904,16	–		268,68	–
			41	902,48 (*)	865,97 (*)	41	–	230,78 (*)
				893,92	858,94		258,73	223,74
			43	894,27 (*)	–			
				882,30	846,50			
				$^3\Pi_2$- $^3\Pi_2$				
27	17 558,88	17 534,58	51	20 724,91 (*)	–	51	20 091,47 (*)	–
	556,03 (*)	–		721,78	20 680,66		88,31	20 047,17
29	554,09 (*)	527,55	53	–	666,14 (*)			
	551,42	524,63 (*)		707,11	663,00			
31	549,37 (*)	520,54 (*)						
	545,73	517,84						

(*) Extra-raies.

– Rupture aux mêmes J (= N) (28 < J < 30) dans la structure rotationnelle des bandes des systèmes C–X et $c\ ^3\Pi_2 - b\ ^3\Pi_2$. Ce fait qui doit correspondre à l'intersection des courbes des niveaux d'énergie $v = 2$ de C $^1\Sigma_u^+$ et $c\ ^3\Pi_2$ permet de positionner avec une précision satisfaisante les niveaux $v = 2$ des deux états l'un par rapport à l'autre et de prévoir une autre perturbation forte dans les niveaux $v = 5$ de C $^1\Sigma_u^+$ et $v = 6$ de $c\ ^3\Pi_u$.

Ce fait observé depuis longtemps ([1]) mais non interprété dans l'état C $^1\Sigma_u^+$ a été confirmé par nos propres analyses des bandes 5-0, 5-18 et 5-19 ([4]) du système C–X. Dans l'état $c\ ^3\Pi_u$ ($v = 6$) outre les déplacements importants attendus dans les niveaux *e* et que

nous avons effectivement observés, nous avons pu mettre en évidence au voisinage des points d'intersection des courbes énergétiques plusieurs extra-raies (tableau I) appartenant aux bandes 6-0 et 6-1. La présence de ces dernières apporte une preuve supplémentaire de l'interaction directe des niveaux $v = 5$ et 6 des états C et c respectivement, comme le montrent les courbes de variation de la constante B_v avec J (ou N) pour les deux états (*fig.*). L'existence de ces extra-raies fixe aussi avec la plus grande précision la position relative des niveaux $v = 5$ et 6 et permet de reconsidérer celle des niveaux $v = 2$.

TABLEAU II

Principaux résultats concernant les états $c\,^3\Pi_u$, $b\,^3\Pi_g$, $a\,^3\Sigma_u^+$ et $C\,^1\Sigma_u^+$

État $c\,^3\Pi_u$

	$v = 2$		$v = 6$	
	e (a)	f (a)	e (a)	f (a)
T_{0+} (b)	48 096,2 ± 0,5	–	49 507,8₆ ± 0,05	–
T_{0-}	–	48 096,5 ± 0,1	–	49 508,0₂ ± 0,05
T_1	48 116,6 ± 0,2	48 116,8 ± 0,2	49 530,3₉ ± 0,05	49 530,4₈ ± 0,07
T_2	48 136,3 ± 0,1	48 136,3 ± 0,1	49 553,1₄ ± 0,05	49 553,1₄ ± 0,05
B_V	$0,213\,5 \pm 2.10^{-4}$	$0,213\,2_8 \pm 2.10^{-5}$	$0,202\,9_1 \pm 5.10^{-5}$	$0,202\,8_8 \pm 5.10^{-5}$
D_V	$2,8.10^{-7} \pm 5.10^{-8}$	$3,0.10^{-7} \pm 5.10^{-8}$	$3,7.10^{-7} \pm 2.10^{-8}$	$3,4.10^{-7} \pm 2.10^{-8}$

État $C\,^1\Sigma_u^+$

	$v = 2$	$v = 5$
T_V	48 113,6 ± 0,5	49 478,8₇ ± 0,05
B_V	$0,237\,8 \pm 2.10^{-4}$ (c)	$0,232\,6_6 \pm 1.10^{-5}$
D_V	$2,57.10^{-7}$ valeur fixée (c)	$2,57.10^{-7}$ (valeur fixée)

Constante d'interaction H : $v = 2\,(C\,^1\Sigma_u^+) - v = 2\,(c\,^3\Pi_u)$: $12,8_5 \pm 0,5$.
$v = 5\,(C\,^1\Sigma_u^+) - v = 6\,(c\,^3\Pi_u)$: $9,00 \pm 0,02$.

T_e : $c\,^3\Pi_u = 47\,156,2$ (d), $b\,^3\Pi_g = 28\,196,8$ (d) } calculés sur les sous-états $^3\Pi_1$.
$a\,^3\Sigma_u^+ = 18\,793,5$ (d)

(*a*) Résultats issus du traitement des niveaux e ou f.
(*b*) Notation Merer et coll (5).
(*c*) Référence (6) : $B_V = 0,237\,4$; $D_V = 2,57.10.^{-7}$
(*d*) Constantes vibrationnelles : réf (3).

Il est alors possible d'envisager la déperturbation de chacune des deux paires de niveaux. Pour cela, nous avons utilisé la matrice énergie des états $^3\Pi$ établie par Merer et coll. (5) et calculé les Terms values (T.V.) comme suit :

État $C\,^1\Sigma_u^+$. — Utilisation des analyses des bandes 5-0, 5-19 d'une part, des bandes 2-7, 2-14 et 2-15 [(6) et (7)] d'autre part. Les T.V. sont calculés par rapport au minimum de la courbe d'énergie potentielle de l'état $X\,^1\Sigma_g^+$.

État $c\,^3\Pi_u$. — *Niveaux e* : $v = 6$. — Utilisation des analyses des bandes 6-0 et 6-1 qui permettent de calculer les T.V. par rapport aux niveaux $v = 0$ ou 1 des sous-états $b\,^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$ ou $^3\Pi_2$. La présence d'extra-raies permet ensuite d'exprimer tous les T.V. dans la même référence ($X\,^1\Sigma_g^+$).

$v = 2$. — Le problème est ici un peu différent puisque seul le sous-état $c\,^3\Pi_2$ et le niveau $v = 2$ de $C\,^1\Sigma_u^+$ présentent un point d'intersection ($28 < J < 30$). Les analyses

de la bande (4, 1) du système « infrarouge » [3] ($b\ ^3\Pi_g - a\ ^3\Sigma_u^+$) et des bandes (1, 4), (1, 3) et (2, 3) nous ont tout d'abord conduits à exprimer les T.V. des trois sous-niveaux $c\ ^3\Pi_0$, $c\ ^3\Pi_1$ et $c\ ^3\Pi_2$ $v = 2$ par rapport au niveau $v = 1$ de $a\ ^3\Sigma_u^+$. A la suite de l'observation de quelques extra-raies dans $c\ ^3\Pi_2$ nous avons pu comme précédemment exprimer alors tous les T.V. par rapport à l'état $X\ ^1\Sigma_g^+$, en calculant la différence d'énergie entre les deux origines ($a\ ^3\Sigma_u^+$ $v = 1$ et $X\ ^1\Sigma_g^+$, minimum de la courbe d'énergie potentielle).

Niveaux f. — Les niveaux f n'étant pas perturbés par $C\ ^1\Sigma_u^+$ nous avons dû utiliser la technique décrite pour les niveaux e de $v = 2$ et exprimer tous les T.V. des niveaux f ($v = 2$ et 6) de $c\ ^3\Pi_u$ par rapport à $v = 1$ (F_2, N = 0) de $a\ ^3\Sigma_u^+$ puis par rapport à $X\ ^1\Sigma_g^+$ (utilisation de la différence d'origine calculée précédemment).

Nous avons regroupé (tableau II) les résultats les plus significatifs de la déperturbation. L'accord trouvé entre les résultats issus de traitements séparés (niveaux e et f) est très satisfaisant.

A l'issue de cette étude l'énergie T_e de l'état $c\ ^3\Pi_u$ a pu être fixée et, en conséquence, celle des états $b\ ^3\Pi_g$ (transition visible) et $a\ ^3\Sigma_u^+$ (transition infrarouge). La construction du diagramme des niveaux d'énergie permet de rendre compte de la plupart des anomalies observées dans l'état $C\ ^1\Sigma_u^+$.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

[1] B. Rosen, *Tables internationales de constantes sélectionnées*, tome 17 : *données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques*, Oxford, Pergamon Press, 1970, p. 301.

[2] J. Brion, M. Da Paz, J. Mongin et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 272, série B, 1971, p. 999.

[3] J. Brion et J. Malicet, *J. Phys.*, B (sous presse).

[4] J. Brion, J. Malicet et H. Guenebaut, *Can. J. Phys.*, 54, 1976, p. 362.

[5] A. J. Merer, D. N. Malm, R. W. Martin, M. Horani et J. Rostas, *Can. J. Phys.*, 53, 1975, p. 251.

[6] G. Herzberg, L. Herzberg et G. G. Milne, *Can. J. Phys.*, 18, 1940, p. 140.

[7] M. N. Dixit, *Proc. Indian Acad. Sc.*, A, 66, 1967, p. 325.

Laboratoire de Chimie Physique,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 372,
U.E.R. Sciences,
Moulin-de-la-Housse,
B.P. n° 347,
51062 *Reims Cedex.*

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique et coulométrique des nitro-indoles.* Note (*)
de Mme **Thérèse Français-Habert**, MM. **Maurice Person** et **Jean-Marie Meunier**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction polarographique des nitro-3, nitro-5, nitro-6 et nitro-7 indoles, se fait en un seul stade à 6 F en milieu acide, deux stades à 4 et 2 F en milieu neutre et un stade à 4 F en milieu alcalin. Par suite de réactions chimiques en solution les coulométries sont déficitaires en milieu acide (4 F) et excédentaires en milieu alcalin (5 F) où il y a dismutation de l'hydroxyamino-indole.

L'étude du comportement polarographique des dérivés nitrés du pyrrole ([1]) avait fait apparaître certaines singularités : réduction en un seul stade à 6 F en milieu très acide puis réduction en deux stades à 4 et 2 F en milieu neutre et passage progressif à un stade à 6 F en milieu alcalin. La même évolution avait été retrouvée en milieu acide et neutre pour les nitro N-méthylpyrroles alors que pour ces derniers la réduction consommait normalement 4 F en milieu alcalin. On avait pu montrer que la réduction à 6 F de nitro-pyrroles et plus particulièrement des nitro-2 pyrroles en milieu alcalin, était liée à l'apparition d'une forme « pyrrolénique » mise en évidence par l'étude des spectres ultraviolets et résultant de l'acidité de l'hétérocycle ([1]).

Nous nous sommes proposés de rechercher si de tels changements, dans le mécanisme de la réduction polarographique se retrouvaient, en fonction du pH, pour les nitro-3, nitro-5, nitro-6 et nitro-7 indoles.

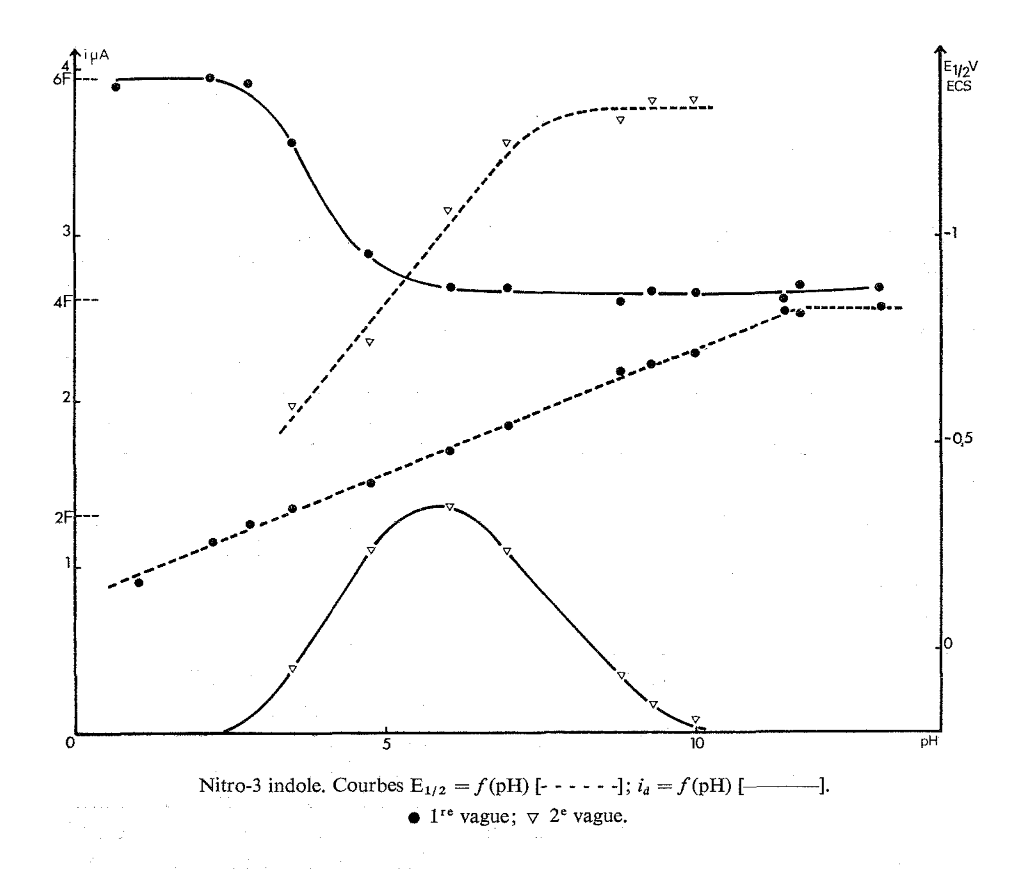
Étude par polarographie classique. — Les quatre isomères ont sensiblement le même comportement polarographique. En milieu acide ($pH < 5$) la réduction s'effectue en une seule étape à 6 F et la vague est généralement perturbée par un maximum aigu. Entre pH 5 et pH 8 la vague se déforme et tend à se scinder, la scission n'est bien marquée que pour les nitro-3 et nitro-6 indoles : la première vague correspond à 4 F et la seconde, d'abord voisine de 2 F, décroît lorsque le pH augmente et disparaît à pH 8. Pour les pH alcalins ($pH > 8$) la réduction s'effectue en un seul stade à 4 F. Les courants limites sont à tous les pH régis par la diffusion comme le montre l'influence de la température et de la pression de mercure; ils sont proportionnels à la concentration. Sur la figure on donne l'évolution de la hauteur des vagues et des potentiels de demi-vague avec le pH pour le nitro-3 indole.

En milieu acide les $E_{1/2}$ des vagues des quatre isomères sont voisins.

En milieu alcalin les $E_{1/2}$ des nitro-5, nitro-6 et nitro-7 indoles sont invariants à partir de pH 8 environ alors que pour le nitro-3 indole, le $E_{1/2}$ de la vague varie jusqu'à pH 12. Le nitro-3 indole, est de ce fait, plus difficilement réductible que les trois autres isomères ($\Delta E_{1/2} = 0{,}4$ V).

Les spectres ultraviolets des nitro-5, nitro-6 et nitro-7 indoles sont invariants de pH 0 à pH 14, seul le nitro-3 indole donne une évolution spectrale comparable à celle observée en série pyrrolique, le pK de l'équilibre d'ionisation de l'hydrogène iminique étant toutefois supérieur à 14.

Étude par voltammétrie a balayage linéaire de tension. — En milieu très acide, lors de balayages cycliques on peut observer un système réversible précédant le pic de réduction du groupement nitré. Ce système, attribuable au couple nitroso-indole/hydroxyamino-indole, n'apparaît que pour des vitesses rapides ($v > 10$ V/s). L'hydroxylamine doit donc être un intermédiaire instable dans le processus de réduction du groupement



Nitro-3 indole. Courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ [- - - - - -]; $i_a = f(\text{pH})$ [————].
● 1re vague; ▽ 2e vague.

nitré. Pour les vitesses lentes, au balayage anodique, le courant reste cathodique pour des valeurs du potentiel où il n'y a pas réduction au balayage aller. Ce résultat s'interprète en envisageant l'apparition lente d'une forme plus facilement réductible à partir du produit primaire de la réduction.

Lorsque le pH augmente le système nitro-indole/hydroxyamino-indole peut encore être observé mais pour des vitesses de balayage de plus en plus faibles et il y a parallèlement apparition du pic de réduction de l'hydroxylamine en amine pour les nitro-3 indole et nitro-6 indole.

En milieu alcalin, on n'obtient que le pic de réduction du groupement nitré en hydroxylamine et le système nitroso-hydroxyamino. On ne note pas de pic attribuable à un dérivé du type azoxy qui résulterait de la condensation du nitroso-indole sur l'hydroxyamino-indole.

Étude par coulométrie a potentiel contrôlé. — Les résultats coulométriques obtenus lors d'électrolyses à potentiel contrôlé sur nappe de mercure ne concordent pas avec les valeurs déduites des hauteurs des polarogrammes.

En milieu acide, la réduction totale des quatre nitro-indoles étudiés consomme un nombre de faradays compris entre 4 et 4,5 alors que la hauteur des vagues correspond à 6 F. Les courbes donnant la quantité d'électricité en fonction de l'intensité ne sont pas des droites, indiquant ainsi l'intervention d'un processus chimique parallèlement au processus électrochimique. Seule l'intensité du courant au début de l'électrolyse est compatible avec un mécanisme à 6 F. Les polarogrammes tracés en cours d'électrolyse ne permettent pas de déceler la formation de nouvelles entités oxydables ou réductibles. Des résultats comparables ont été obtenus à différentes températures entre 0 et 50°C.

En milieu neutre, les valeurs coulométriques sont voisines de 4 F comme en polarographie.

En milieu alcalin, elles sont par contre voisines de 5 F. Les polarogrammes tracés en cours d'électrolyse présentent : une vague anodique, attribuable à l'oxydation de l'hydroxyamino-indole formé par électrolyse et, une vague cathodique, au même potentiel, qui est caractéristique de la présence de nitroso-indole. Les hauteurs de ces vagues, en l'absence d'électrolyse, évoluent avec le temps : la vague anodique diminue et la vague cathodique augmente indiquant sensiblement la disparition de trois moles d'hydroxyamino-indole par mole de nitroso-indole formé. Le nitroso-indole résulte donc de la dismutation de l'hydroxyamino-indole selon :

$$3\,\mathrm{ArNHOH} \rightarrow \mathrm{ArNO} + \mathrm{ArHN-HN-Ar} + 2\mathrm{H_2O}$$

où Ar désigne le radical indolyle.

Conclusion. — En milieu acide, le comportement polarographique des nitro-indoles est caractérisé comme celui des nitropyrroles par une réduction en un seul stade à 6 F dont l'origine pourrait être une déshydratation de l'hydroxylamine formée intermédiairement, conduisant à une forme iminique plus facilement réductible. Dans le même milieu, les mesures coulométriques sont déficitaires par suite d'une réaction chimique rapide entre l'amino-indole formé dans un premier stade et le dérivé nitré de départ ou un produit intermédiaire de la réduction. En milieu alcalin la réduction conduit à l'hydroxyamino-indole qui se dismute rapidement en nitroso-indole. Compte tenu de la valeur élevée de leur pK, les nitro-indoles ont donc un comportement polarographique qui présente les mêmes particularités que celui des nitropyrroles.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) Person, *Thèse*, Dijon, 1964.

Laboratoire de Chimie analytique et appliquée,
Faculté des Sciences Mirande,
B.P. n° 138,
21000 *Dijon.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Molybdates et tungstates doubles de thorium et de potassium.* Note (*) de Mme **Suzanne Launay** et M. **Jean Thoret**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de monocristaux et détermination des caractéristiques cristallographiques des phases $K_8Th(MoO_4)_6$, $K_4Th(MoO_4)_4$, $K_4Th(WO_4)_4$, $K_2Th(MoO_4)_3$ et $K_2Th(WO_4)_3$; elles sont de symétrie monoclinique.

Les diagrammes de phase des systèmes K_2MoO_4-$Th(MoO_4)_2$ et K_2WO_4-$Th(WO_4)_2$ mettent en évidence cinq composés : $K_8Th(MoO_4)_6$, $K_4Th(MoO_4)_4$, $K_2Th(MoO_4)_3$, $K_4Th(WO_4)_4$ et $K_2Th(WO_4)_3$ [1].

La présente Note concerne l'étude cristallochimique de ces phases. Elles s'obtiennent par réaction dans l'état solide à partir des oxydes ternaires K_2XO_4, $Th(XO_4)_2$, en chauffant dans des creusets de platine à des températures comprises entre 550° et 800°C.

Les monocristaux se préparent par fusion d'un mélange convenablement choisi.

$K_8Th(MoO_4)_6$. — Les monocristaux parallélépipédiques de $K_8Th(MoO_4)_6$ ont une symétrie monoclinique. Les clichés de cristal oscillant, de Weissenberg et de précession montrant des traînées de diffusion, perpendiculaires à l'axe binaire, permettent de tripler le paramètre *b*. Les caractéristiques de la maille deviennent : $a = 10{,}53$ Å, $b = 17{,}70$ Å, $(5{,}90 \times 3)$, $c = 7{,}84$ Å, $\beta = 116°62$; les groupes spatiaux possibles, pour la maille définie avec les taches discrètes, sont $C\,2/m$, $C\,2$ ou $C\,m$.

Le molybdate $K_8Th(MoO_4)_6$ est isotype à $K_8U(MoO_4)_6$ [2]. Ces deux molybdates ont une maille surstructurée par rapport aux composés $K_5Ln(MoO_4)_4$ [3] et $K_2B(MoO_4)_2$ [4], ($B = Sr^{++}$, Pb^{++}).

$K_4Th(XO_4)_4$ avec X = Mo, W. — *$K_4Th(MoO_4)_4$*. — Les paliers de l'eutexie et de la péritexie du diagramme d'équilibre étant presque confondus, l'existence de ce composé n'était pas certaine.

Cette phase s'obtient par réaction dans l'état solide après un long recuit à 550°C. Elle est de symétrie monoclinique, avec une maille pseudoquadratique : $a = 11{,}54$ Å, $b = 13{,}06$ Å, $c = 11{,}53$ Å, $\beta \simeq 90°$.

$K_4Th(WO_4)_4$. — Cette phase, isotype de $K_4Th(MoO_4)_4$, obtenue en chauffant 24 h à 650°, cristallise dans le système monoclinique avec une maille analogue à celle du molybdate : $a = 11{,}60$ Å, $b = 13{,}07$ Å, $c = 11{,}64$ Å, $\beta \simeq 90°$.

$K_2Th(MoO_4)_3$. — Les monocristaux se présentant sous forme d'aiguilles parallélépipédiques, transparentes, allongées suivant *c*, appartiennent au système monoclinique. Les paramètres de la maille s'accordent avec ceux donnés par les auteurs russes [5] : $a = 17{,}62$ Å, $b = 12{,}18$ Å, $c = 5{,}36$ Å, $\beta = 106°$; les groupes spatiaux possibles sont $C\,2/c$ ou $C\,c$.

Cette phase est isotype aux molybdates $K_2U(MoO_4)_3$ et $Rb_2Th(MoO_4)_3$ [6].

$K_2Th(WO_4)_3$. — Obtenue à partir de 700°C, après un long recuit, la phase $K_2Th(WO_4)_3$ de symétrie monoclinique a les paramètres suivants : $a = 20{,}15$ Å, $b = 11{,}71$ Å,

$c = 68{,}80$ Å et $\beta = 98°$. Les monocristaux sont des parallélépipèdes transparents, tronqués, allongés selon b et aplatis suivant c, dont les faces ont les indices (100) et (001), la face (001) étant un hexagone déformé.

TABLEAU I

$K_8Th(MoO_4)_6$

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0	$h\ k$
7,02	7,015	m	0 0 1	3,01	3,01	TF	$\bar{3}$ 3 1
5,10	5,10	f	$\bar{2}$ 0 1	2,94	2,94	F	0 6 0
5,00	5,00	f	1 3 0	2,76	2,77	m	3 3 0
4,69	4,70	m	2 0 0	2,71	2,71	f	0 6 1
4,42	4,42	tf	0 4 0	2,59	2,59	f	1 3 2
3,73	3,74	f	0 4 1	2,23	2,23	m	$\bar{4}$ 0 2
3,70	3,72	f	$\bar{2}$ 0 2	2,19	2,19	F	2 6 1
3,51	3,51	f	0 0 2	1,95	1,95	F	$\bar{2}$ 0 4
3,26	3,26	TTF	0 2 2				

TABLEAU II

$K_2Th(WO_4)_3$

d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_0	$h\ k$
11,40	11,37	m	0 0 6	3,36	3,36	TF	$\bar{6}$ 0 3
10,03	10,00	f	2 0 0	3,32	3,33	m	6 0 0
8,64	8,74	f	2 0 3	3,22	3,23	F	6 0 3
5,81	5,85	tf	0 2 0	3,16	3,18	f	0 2 18
5,63	5,67	m	0 2 3	3,07	3,09	F	6 0 6
5,28	5,21	f	0 2 6	2,88	2,90	f	0 4 3
5,02	5,00	f	4 0 0	2,83	2,83	f	0 4 6
4,81	4,75	tf	4 0 3	2,76	2,73	f	0 4 9
4,48	4,38	ttf	4 0 6	2,64	2,66	tf	$\bar{2}$ 4 9
4,03	4,08	f	0 2 12	2,59	2,60	f	0 4 12
3,78	3,79	m	0 0 18	2,54	2,52	f	8 0 $\bar{3}$
3,47	3,50	tf	4 2 6	2,50	2,50	m	8 0 0

Une autre maille de symétrie rhomboédrique existe avec les paramètres suivants : $a' = b' = 11{,}71$ Å, $c' = 68{,}80$ Å, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$. Le cliché de Laüe suivant c exclut la symétrie rhomboédrique (absence d'axe ternaire). La matrice permettant le passage de la maille rhomboédrique ($h'\ k'\ l'$) à la maille monoclinique ($h\ k\ l$) est la suivante :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & \bar{2} & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix}.$$

Les groupes spatiaux possibles sont C 2, C m ou C $2/m$, avec des conditions particulières : $0\,0\,l$, $l = 3n$; $0\,k\,l$ ($k = 2n$, $l = 3n$), preuve d'un complexe réticulaire.

Les spectres de diffraction X des composés $K_8Th(MoO_4)_6$ et $K_2Th(WO_4)_3$ sont donnés dans les tableaux I et II.

Les spectres infrarouges des composés étudiés ci-dessus manifestent des bandes d'absorption pour les fréquences de vibration $\nu_1 = 936 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 825 \text{ cm}^{-1}$, caractéristiques des groupements MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) J. THORET, *Rev. Chim. minér.*, 11, 1974, p. 237.
(2) M. R. LEE et P. MAHE, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 161.
(3) V. K. TRUNOV et T. P. RIBAKOVA, *Zh. neorg. khim. S.S.S.R.*, 15, n° 11, 1970, p. 3028.
(4) U. K. TRUNOV, *Zh. neorg. khim.*, 16, 1971, p. 553.
(5) N. N. BUSNEV, U. K. TRUNOV et A. R. GIZHINSKY, *Zh. neorg. khim. S.S.S.R.*, 20, n° 3, 1975, p. 604.
(6) N. N. BUSNEV et U. K. TRUNOV, *S.S.S.R.*, 217, n° 4, 1974, p. 827.

Laboratoire de Chimie minérale,
E.R. n° 9 *(C.N.R.S.),*
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la solvatation préférentielle de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges dichloro-*1.2 *éthane-éthanol par les temps de relaxation* T_1 *des solvants en* RMN ^{13}C. Note (*) de Mme **Françoise Lafuma**, MM. **Bernard Chaufer** et **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des temps de relaxation T_1 en RMN ^{13}C des solvants permet l'étude distincte de la solvatation préférentielle d'un polymère par l'un et l'autre des deux solvants. Dans le cas du système PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol, nous avons pu confirmer l'adsorption préférentielle du solvant chloré dans les mélanges riches en éthanol, observée par diffusion de la lumière. L'adsorption préférentielle de l'éthanol est également discutée.

Nous avons décrit, dans des articles précédents, la solvatation préférentielle de la polyvinylpyrrolidone (PVP) en solution diluée dans des mélanges solvant halogéné-solvant donneur de proton, par diffusion de la lumière ([1]), par spectroscopie infrarouge ([2]) et avons confronté les résultats apportés par ces deux techniques ([3]). Les chaînes de ce polymère polaire adsorbent préférentiellement l'un ou l'autre des deux solvants suivant la zone de composition de solvants considérée, comme c'est le cas pour le système PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol (voir *fig.* 1).

La solvatation préférentielle du solvant donneur de proton a été interprétée, par spectroscopie infrarouge [([2]), ([3])], par une complexation par liaison hydrogène PVP/éthanol dont le degré croît avec la concentration de l'alcool dans le milieu. Cependant, il n'a pas été possible, par cette technique spectroscopique, de confirmer l'adsorption préférentielle du dichloro-1.2 éthane, observée en diffusion de la lumière.

Nous présentons ici une étude originale de la solvatation préférentielle dans le système PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol, à partir de la relaxation magnétique nucléaire spin-réseau des ^{13}C de chacun des deux solvants, qui nous a permis de vérifier le bien-fondé du phénomène de « solvatation inversée ». L'adsorption préférentielle dans les systèmes polymère/solvant 1/solvant 2, a fait l'objet de mesures de temps de relaxation T_1 de solvants en RMN ^1H [([4]), ([5]), ([6])], mais jamais, à notre connaissance, en RMN ^{13}C.

Les mesures de temps de relaxation ont porté sur la résonance ^{13}C du dichloro-1.2 éthane et sur celles des groupements $^{13}CH_2$ et $^{13}CH_3$ de l'éthanol. Pour chaque composition solvant chloré/alcool, il a été procédé à la mesure du temps de relaxation de chaque catégorie de ^{13}C, en absence (T_1^0) ou en présence (T_1) de PVP ($\overline{M}_p = 650\,000$; concentration : 0,45 motif-g/l). Les déterminations ont été faites, à 30°C, avec un appareil à transformée de Fourier « Jeol PS 100 », en utilisant la méthode « inversion-recovery » et dix séquences d'impulsions [180°, *t*, 90°, 5 T_1]. Le système d'échantillonnage était composé de deux tubes cylindriques de diamètres 8 et 10 mn; le premier, scellé, contenant la solution à étudier, rigoureusement dégazée; le second, du benzène deutérié servant de référence pour le lock interne.

La figure 2 donne les variations des temps de relaxation T_1^0 et T_1 du dichloro-1.2 éthane, en fonction de la fraction volumique φ_1 en éthanol. Dans la gamme $0 < \varphi_1 < 0,4$, qui correspond à une adsorption préférentielle en éthanol ([1]), le temps de relaxation du dichloro-1.2 éthane n'est pas modifié par le polymère. Par contre, pour les fractions $\varphi_1 > 0,4$, on observe une différence assez notable entre les temps T_1 et T_1^0. La relaxation magnétique nucléaire spin-réseau des ^{13}C du dichloro-1.2 éthane permet ainsi de confirmer

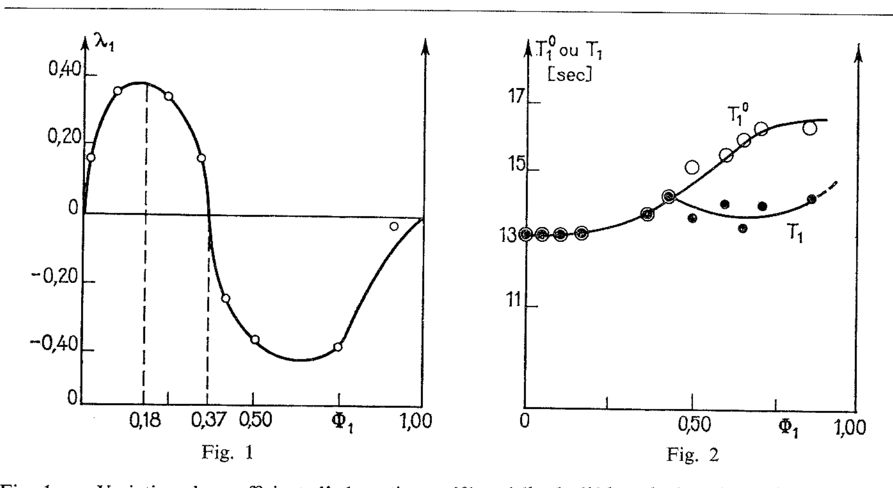


Fig. 1. — Variation du coefficient d'adsorption préférentielle de l'éthanol, dans les mélanges ternaires PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol, en fonction de la fraction volumique de l'alcool (3).

Fig. 2. — Temps de relaxation des ^{13}C du dichloro-1.2 éthane, en absence (T_1^0) et en présence (T_1) de PVP, en fonction de la fraction volumique φ_1 de l'éthanol.

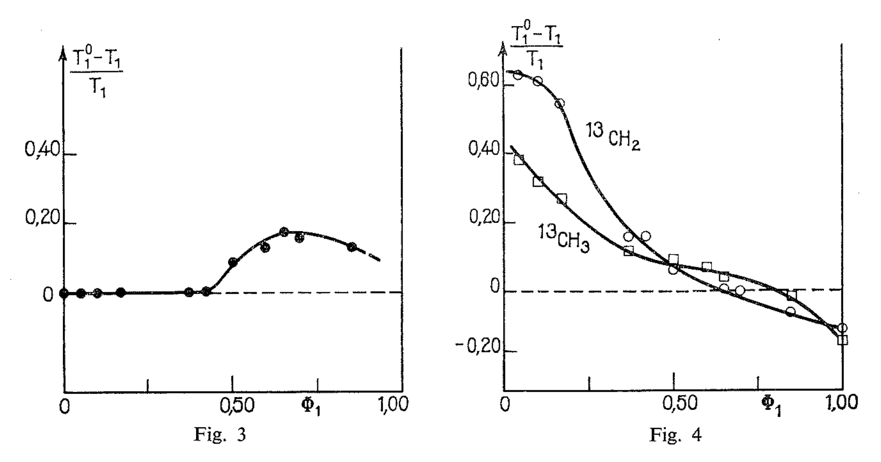


Fig. 3. — Variation du rapport $(T_1^0\text{-}T_1)/T_1$ des ^{13}C du dichloro-1.2 éthane/éthanol, pour le système PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol, en fonction de la fraction volumique en l'alcool.

Fig. 4. — Variations des rapports $(T_1^0\text{-}T_1)/T_1$ correspondant aux groupements $^{13}CH_2$ et $^{13}CH_3$ de l'éthanol, pour le système PVP/dichloro-1.2 éthane/éthanol, en fonction de la fraction volumique en alcool.

son adsorption préférentielle par la PVP (1). Nous avons porté sur la figure 3, l'abaissement relatif $(T_1^0-T_1)/T_1$ [(4), (6)], représentant la perturbation créée par l'adjonction du polymère. La confrontation des figures 1 et 3 confirme le phénomène de « solvatation inversée », ainsi que le maximum d'adsorption préférentielle du dichloro-1.2 éthane pour φ_1 proche de 0,65.

Nous avons représenté, sur la figure 4, les rapports $(T_1^0-T_1)/T_1$ relatifs aux groupements $^{13}CH_2$ et $^{13}CH_3$ de l'éthanol, dans la gamme $0,05 < \varphi_1 < 1$. Pour les milieux très riches en éthanol, on observe des valeurs négatives pour ces rapports, dues à l'auto-

association de l'alcool : dans l'éthanol pur ($\varphi_1 = 1$) ou dans des mélanges très concentrés en ce solvant, l'adjonction de PVP accroît les degrés de liberté des molécules d'alcool, par rupture de leur réseau auto-associé. Dans les mélanges moins concentrés en éthanol ($\varphi_1 < 0,6-0,7$), l'auto-association de l'alcool s'atténue et l'effet perturbateur prépondérant est la formation du complexe par liaison hydrogène PVP/éthanol (2) : les rapports $(T_1^0 - T_1)/T_1$ ont des valeurs d'autant plus positives que les milieux sont plus pauvres en éthanol; la perturbation apportée par la PVP étant la plus importante au niveau des groupements $^{13}CH_2$.

On retrouve qualitativement l'adsorption préférentielle de l'éthanol par le polymère, étudiée antérieurement [(1), (2), (3)].

La mesure des temps de relaxation T_1 des solvants en RMN^{13}C s'avère ainsi une méthode permettant l'étude distincte de la solvatation préférentielle d'un polymère par l'un et l'autre des deux solvants, contrairement à la méthode classique de diffusion de la lumière.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) B. Chaufer, B. Sebille et C. Quivoron, *Europ. Polym. J.*, 11, 1975, p. 683.
(2) C. Lety-Sistel, B. Chaufer, B. Sebille et C. Quivoron, *Europ. Polym. J.*, 11, 1975, p. 689.
(3) B. Chaufer, B. Sebille et C. Quivoron, *Europ. Polym. J.*, 11, 1975, p. 695.
(4) S. Brownstein, S. Bywater et J. M. G. Cowie, *Trans. Faraday Soc.*, 9, (65), 1969, p. 2480.
(5) H. Lutje, *J. Polymer. Sc.*, 39, part C, 1972, p. 325.
(6) K. Sato et A. Nishioka, *Polymer J.*, 3, (2), 1972, p. 244; *J. Polymer Sc.*, 10, A 2, 1972, p. 489.

Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université Pierre-et-Marie-Curie,
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Addition par catalyse Redox du tétrachlorure de carbone sur les monomères à deux doubles liaisons non conjuguées.* Note (*) de MM. **Marcel Corallo** et **Yves Pietrasanta**, transmise par M. Max Mousseron.

La télomérisation par catalyse Redox permet de réaliser la synthèse de composés d'addition 2=1 du tétrachlorure de carbone sur plusieurs monomères contenant deux doubles liaisons non conjuguées. Nous observons cependant dans certains cas la formation prépondérante de composés de mono-addition, ainsi que l'existence de réactions de dégradation et de polymérisation.

La catalyse Redox au moyen de sels de cuivre est connue pour orienter sélectivement la réaction de télomérisation vers la formation de composés de mono-addition [(1)-(4)].

Les monomères diéthyléniques ont été très peu étudiés en télomérisation. Les quelques réactions d'addition connues d'halogénométhanes sur des dioléfines chlorées (5) et sur des éthers diallyliques [(6)-(7)] et divinyliques (8) ont été effectuées par *amorçage de type radicalaire.*

Nous étudions de manière systématique le comportement de monomères diéthyléniques non conjugués du type

$$CH_2=CH-Q-CH=CH_2 \quad \text{(I)}$$

(Q est un groupement alkyle ou aryle renfermant diverses fonctions ou hétéroatomes), dans la télomérisation avec le tétrachlorure de carbone, catalysée par les sels de cuivre. Nous avons isolé et identifié dans chaque cas les télomères d'ordre 1 qui sont largement prépondérants. Nous avons obtenu essentiellement les composés du type

$$CCl_3-CH_2-CHCl-Q-CHCl-CH_2-CCl_3. \quad \text{(II)}$$

Les meilleurs rendements sont obtenus avec des taxogènes *diacryliques et diméthacryliques.* Ainsi, le diacrylate de butanediol, et les diméthracrylates d'éthylèneglycol et de tétraéthylèneglycol conduisent respectivement aux composés

$$CCl_3-CH_2-CHCl-CO-O-(CH_2)_4-O-CO-CHCl-CH_2-CCl_3 \quad \mathbf{1},$$

$$CCl_3-CH_2-CCl(Me)-CO-O-(CH_2)_2-O-CO-CCl(Me)-CH_2-CCl_3 \quad \mathbf{2}$$

et

$$CCl_3-CH_2-CCl(Me)-CO-(O-CH_2-CH_2)_4-O-CO-CCl(Me)-CH_2-CCl_3 \quad \mathbf{3}.$$

Ces résultats sont d'autant plus intéressants que d'après Freidlina et coll. (9), les composés acryliques ne donnent pas de réactions d'addition ou de télomérisation avec des télogènes trichlorométhylés lorsque l'on utilise un procédé d'amorçage purement radicalaire.

Les composés *dioléfiniques* tels que *l'hexadiène*-1.5 donnent également les composés d'addition sur chaque double-liaison avec un bon rendement. Nous observons cependant dans ce cas la formation de composés de monoaddition aliphatiques **5** ou cycliques **6** et **7** en faibles proportions.

La formation de ces produits secondaires cycliques est évitée avec des monomères tels que le *divinylbenzène* qui conduit exclusivement au composé de diaddition

$$CCl_3-CH_2-CHCl-C_6H_4-CHCl-CH_2-CCl_3 \quad \mathbf{8}$$

(Rdt : 90 %). Ici, la présence du noyau aromatique active la liaison éthylénique.

$$+ CCl_4 \longrightarrow CCl_3-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3 \; (\mathbf{4}) + \mathbf{5} + \mathbf{6} + \mathbf{7}$$

Les *diesters de l'alcool allylique* se comportent comme les monomères précédents. Ainsi le *succinate de diallyle* et le *maléate de diallyle* donnent respectivement les composés

$$CCl_3\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CCl_3 \quad \mathbf{9}$$

et

$$CCl_3\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CCl_3 \quad \mathbf{10},$$

avec quelques dérivés aliphatiques résultant de la monoaddition. En ce qui concerne *le phtalate de diallyle*, il donne une réaction de dégradation avec formation prépondérante d'anhydride phtalique **11**.

La vitesse d'addition du tétrachlorure de carbone sur les liaisons allyliques est plus faible que sur les liaisons acryliques. Ceci a été vérifié en effectuant la réaction sur le *méthacrylate d'allyle* qui conduit principalement au composé de diaddition

$$CCl_3-CH_2-CCl(Me)-CO-O-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3 \quad \mathbf{12},$$

mais avec une proportion importante de composé de monoaddition

$$CCl_3-CH_2-CCl(Me)-CO-O-CH_2-CH{=}CH_2 \quad \mathbf{13}.$$

Les autres *monomères diallyliques* étudiés, ceux possédant un hétéroatome en β des deux liaisons éthyléniques, ne permettent pas d'obtenir des composés d'addition attendus de manière prépondérante.

Le *diallyléther* donne avec CCl_4 un mélange de plusieurs produits :

$$+ CCl_4 \longrightarrow \mathbf{15} + CCl_3-CH_2-CHCl-CH_2-O-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3 \; (\mathbf{16})$$

$$+ CCl_3-CH_2-CHCl-CH_2Cl \; (\mathbf{17}) + CCl_3-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3 \; (\mathbf{18})$$

Le produit principal est le composé de monoaddition cyclique **15** dont on peut expliquer la formation compte tenu du mécanisme proposé par Zvezdin et coll. ([10]). Un autre composé de monoaddition **14** non isolé à l'état pur, se forme dans des proportions très faibles.

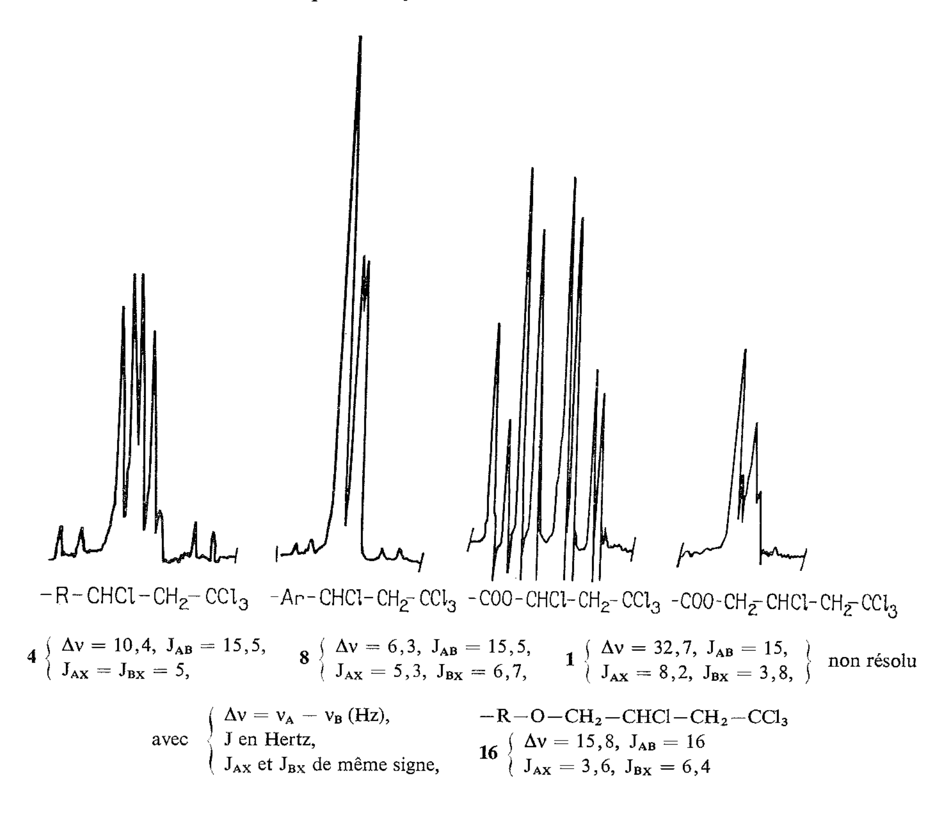
Quelles que soient les conditions expérimentales étudiées jusqu'à présent le rendement en composé de diaddition **16** reste inférieur à 15 % et les composés **17** et **18** se forment toujours en très petites quantités.

Le *diallylthioéther* donne des résultats très différents :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + CCl_4 \longrightarrow \mathbf{18}\ (50\,\%) + \underset{\mathbf{19}\ (5\,\%)}{CCl_3{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CCl_3} + \mathbf{17}\ (3\,\%) + \text{Produits lourds}$$

La réaction principale est donc, dans ce cas, la coupure de la liaison C—S d'un intermédiaire réactionnel, donnant une oléfine $CCl_3-CH_2-CH=CH_2$ qui va additionner CCl_4 avec formation de **18**, et un radical RS^- susceptible d'amorçer une réaction de polymérisation. Ce processus de dégradation déjà observé dans le cas de monomères allyliques tels que les chlorures d'allyle ([11]) et de méthallyle [([12]), ([13])] est donc très amplifié dans le cas d'un thioéther allylique.

Tous les composés décrits ont été identifiés par leur analyse centésimale ainsi que par spectrométrie de masse, et RMN. Il est en particulier intéressant de noter que les protons $-Q-CHCl-CH_2-CCl_3$ de tous les composés d'addition obtenus donnent un système ABX dont les paramètres variant avec le substituant Q. Nous avons pu ainsi obtenir différents motifs caractéristiques de systèmes ABX :



4 $\Delta\nu = 10{,}4$, $J_{AB} = 15{,}5$, $J_{AX} = J_{BX} = 5$,

8 $\Delta\nu = 6{,}3$, $J_{AB} = 15{,}5$, $J_{AX} = 5{,}3$, $J_{BX} = 6{,}7$,

1 $\Delta\nu = 32{,}7$, $J_{AB} = 15$, $J_{AX} = 8{,}2$, $J_{BX} = 3{,}8$,

non résolu

avec $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ (Hz), J en Hertz, J_{AX} et J_{BX} de même signe,

$-R-O-CH_2-CHCl-CH_2-CCl_3$

16 $\Delta\nu = 15{,}8$, $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 3{,}6$, $J_{BX} = 6{,}4$

En conclusion, cette étude nous a permis de déterminer un certain nombre de monomères diéthyléniques réactifs utilisables dans les réactions de télomérisation par catalyse Redox.

(*) Séance du 31 mai 1976.

([1]) M. Asscher et D. Vofsi, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 947.
([2]) Y. Pietrasanta, J. P. Rabat et J. L. Vernet, *European Polymer J.*, 10, 1974, p. 633.
([3]) Y. Mori et J. Tsuji, *Tetrahedron*, 29, (6), 1973, p. 827.
([4]) S. Mural, N. Sonoda et S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2104.
([5]) S. Murahashi, S. Nosakura et K. Yasufuku, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, (12), 1965, p. 2082.
([6]) W. S. Freidlander, *Amer. Chem. Soc. Meeting Abstr.*, printemps 1958, 18-N, p. 133.
([7]) M. F. Shostakovskii et A. V. Bogdanova, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 1958, p. 756.
([8]) N. V. Kruglova et R. KH. Freidlina, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 1973, 22, p. 220.
([9]) R. KH. Freidlina et E. TS. Chukovskaya, *Synthesis*, 1974, p. 477.
([10]) U. L. Zvezdin, G. A. Domrachev, Yu. A. Sangalov et coll., *Zh. Org. Khim.*, 8, 1972, p. 2452.
([11]) R. A. Kamyshova, E. C. Chukovskaya et R. KH. Freidlina, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 22, 1973, p. 1782.
([12]) B. A. Englin, R. D. Ismailov et R. KH. Freidlina, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 21, 1972, p. 1282.
([13]) R. KH. Freidlina, R. D. Ismailov et B. A. Englin, *Bull. Acad. Sc. U.S.S.R.*, 21, 1972, p. 2251.

Laboratoire de Chimie appliquée,
École nationale supérieure de Chimie de Montpellier,
8, *rue École-Normale,*
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude par résonance quadripolaire des noyaux* ^{35}Cl *et* ^{37}Cl *de quelques alcoyl- et alcoxychloroarsines.* Note (*) de MM. **Gérard Jugie, John A. S. Smith, Marcel Durand** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Fernand Gallais.

On a procédé à une étude par spectrographie de RQN (^{35}Cl) de quelques alcoyl- et alcoxychloroarsines (R_nAsCl_{3-n} et $(RO)_nAsCl_{3-n}$). Les résultats obtenus, analysés en terme de variation de l'électronégativité effective de l'atome d'arsenic, apportent un argument en faveur d'une rétrocoordination de l'oxygène vers l'arsenic.

Si les caractéristiques physiques et spectroscopiques des dérivés symétriques du phosphore et de l'arsenic tricoordonnés (X_3M avec X = R, OR, NR_2, halogène) sont maintenant parfaitement connues, il apparaît au contraire que les combinaisons dans lesquelles entrent en jeux deux substituants différents (X_2YM ou XY_2M avec $X \neq Y$), donnent encore lieu, dans la littérature [(1), (2), (3)], à des déterminations pour le moins discordantes. Cet état de fait résulte essentiellement des difficultés d'obtention de ces dérivés mixtes dans un état de pureté convenable, en raison de la forte propension qu'ils manifestent à se redistribuer selon l'un des schémas classiques :

$$2X_2YM \leftrightarrows XY_2M+X_3M.$$

Les dérivés halogénés constituent, à cet égard, un cas particulièrement favorable par suite des possibilités d'investigation par spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire (RQN), technique susceptible d'opérer à des températures assez basses pour que l'évolution des réactions de redistribution mentionnées ci-dessus soit considérablement freinée. Nous rapportons, dans cette note, les premières déterminations que nous avons effectuées dans ce domaine pour plusieurs termes des séries R_nAsCl_{3-n} et $(RO)_nAsCl_{3-n}$, ce travail venant compléter les données fragmentaires déjà disponibles [(4), (5)].

DESCRIPTION DES SPECTRES DE RQN. — *$(CH_3)_2AsCl$.* — Le spectre RON de la phase cristalline obtenue est constitué de trois raies : la résonance située à fréquence élevée présente une intensité plus importante que les deux autres qui constituent un doublet. Cette disposition suggère que les atomes de chlore se répartissent dans trois sites cristallographiquement inéquivalents au sein de l'unité asymétrique de la maille cristalline. Il est à noter que la solidification de l'homologue éthylé conduit à un échantillon vitreux à partir duquel nous n'avons pu obtenir aucun signal de résonance, alors que Biryukov (5) signale avoir observé un singulet à 24,22 MHz.

$C_2H_5AsCl_2$ et $O(CH_2)_2OAsCl$ (cycle reliant le premier O à As). — Ces deux composés sont caractérisés par une seule raie de résonance quadripolaire, ce qui implique que l'unité asymétrique de la maille cristalline est constituée par la molécule elle-même. Nous remarquons un important écart entre les valeurs des fréquences attribuables à ces deux composés, écart nettement supérieur à celui habituellement affecté aux effets de réseau.

$(C_2H_5O)AsCl_2$ et $(C_3H_7O)AsCl_2$. — Les allures des spectres RQN de ces deux homologues sont très voisines, puisque nous obtenons, dans les deux cas, quatre raies de résonance dont l'étalement des fréquences est important. Nous devons noter que, pour le composé éthylé, nos résultats ne concordent pas avec ceux publiés antérieurement dans

la littérature : cette divergence peut trouver son origine soit dans l'observation d'une phase cristalline différente de celle de Biryukov et coll. ([5]), soit dans l'omission par ces auteurs de trois des quatres raies de résonance en raison de leur étalement signalé ci-dessus (~ 2 MHz).

EXAMEN DES RÉSULTATS. — Dans le tableau, nous avons indiqué les valeurs des fréquences de résonance quadripolaire ($_{77}\nu\ ^{35}Cl$) caractérisant les spectres RQN précédemment décrits, ainsi que des valeurs déjà publiées dans la littérature [([4]), ([5])] pour des composés voisins.

TABLEAU

Composés	$AsCl_3$	$RAsCl_2$		R_2AsCl		$ROAsCl_2$		$(RO)_2AsCl$	
R	—	Me—	Et—	Me—	Et—	Et—	Pr—	Et—	—CH_2— ([a])
$_{77}\nu^{35}Cl$ (MHz)	25,391 ([b])	25,125 ([b])	24,668 ([b])	$23,66_7$	(verre)	23,64	23,27	18,82	20,65
	25,052 ([b])	24,865 ([b])	24,296 ([b])	$23,47_6$	–	23,01 ([d])	22,85	–	–
	24,951 ([b])	–	–	$23,44_2$	–	21,94	22,49	–	–
	–	–	–	–	–	21,66	21,38		
$_{77}\nu^{35}Cl$ moy (MHz)	25,14	25,00	24,48	23,55	24,22 ([c])	22,56	22,50	18,82	20,65
δCH_3 (10^{-6})	–	2,27	1,45	1,70	1,27	1,35	–	1,28	–
δCH_2 (10^{-6})	–	–	2,42	–	1,92	4,23	–	4,02	–
Δint (10^{-6})	–	–	0,97	–	0,65	2,88	–	2,74	–

([a]) Composé $O-CH_2-CH_2-O-AsCl$ (cycle).

([b]) *cf.* ([4]).

([c]) *cf.* ([5]).

([d]) Pour ce composé, seule cette raie avait été signalée précédemment ([5]).

Nous avons également rappelé les résultats d'une étude en spectrographie de résonance magnétique nucléaire effectuée par ailleurs ([6]), en indiquant les déplacements chimiques des noyaux ^1H intervenant dans les restes alcoylés ou alcoxylés liés à l'arsenic. Nous pensons en effet que le rapprochement de ces deux types de caractéristiques (RQN et RMN) permet, par la complémentarité des traitements de Townes et Dailey ([7]) d'une part et de Dailey et Shoolery ([8]) d'autre part, de préciser l'évolution du contenu électronique des liaisons issues de l'arsenic en fonction du degré de substitution en atomes d'halogène.

Les deux séries de composés examinés ici (R_nAsCl_{3-n} et $(RO)_nAsCl_{3-n}$) présentent une très grande similitude de comportement : l'augmentation du nombre d'atomes de chlore fixés à l'arsenic s'accompagne d'une élévation de la fréquence moyenne de résonance quadripolaire de ^{35}Cl. Cet effet traduit ([7]) une augmentation du caractère covalent partiel de la liaison As—Cl.

Pour ce qui est des composés R_nAsCl_{3-n}, on conçoit aisément que le remplacement de restes alcoylés R par des atomes de chlore plus électronégatifs accroisse l'électronégativité effective de l'atome central d'arsenic et, par voie de conséquence, le caractère covalent partiel de la liaison As—Cl. Ces modifications d'électronégativité sont d'ailleurs confirmées ([8]) par l'augmentation des déplacements $\delta_{C\underline{H}_3}$ et des déplacements internes $\Delta = \delta_{C\underline{H}_2} - \delta_{C\underline{H}_3}$.

En ce qui concerne les alcoxychloroarsines, les atomes de chlore se substituent progressivement à des groupements alcoxylés – OR dont l'électronégativité de groupe est supérieure. La diminution du caractère ionique partiel de la liaison As – Cl au long de la série $(RO)_nAsCl_{3-n}$ (n = 2, 1, 0) n'est donc pas due à un effet inductif direct. Elle doit trouver son origine dans une rétrocoordination de l'oxygène vers l'arsenic dont l'électronégativité effective se trouve ainsi abaissée. Ce comportement est d'ailleurs tout à fait semblable à celui des composés homologues du phosphore.

Partie expérimentale. — Les modes de préparation et de purification des différents composés sont décrits par ailleurs :

CH_3AsCl_2 et $C_2H_5AsCl_2$ [(9), (10)],

$(CH_3)_2AsCl$ [(11), (12)], $(C_2H_5)_2AsCl$ [(13), (14)],

$(C_2H_5O)AsCl_2$ (15), $(C_3H_7O)AsCl_2$ (3), $\underline{O-(CH_2)_2-O}-AsCl$ (15).

A l'exception de ce dernier, dont la température de fusion est de 44-45°, les composés envisagés sont liquides à la température ambiante. Nous les avons fait cristalliser immédiatement après leur obtention, par refroidissement très lent au sein d'un bain d'éther de pétrole dont la température était abaissée progressivement. Une fois la cristallisation obtenue, les échantillons ont été maintenus à la température d'ébullition de l'azote liquide jusqu'au moment de leur étude RQN.

Les spectres de RQN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à superréaction, muni d'un dispositif permettant la suppression des bandes latérales. La fréquence des signaux de résonance est déterminée au moyen d'un système de marquage double, calibré à 25 kHz et 1 MHz. Les valeurs obtenues pour des enregistrements conduits à la température standard de 77 K sont désignées par le symbole $_{77}\nu\ ^{35}Cl$. Nous avons contrôlé nos assignations par enregistrement des raies de résonance de l'isotope ^{37}Cl en nous assurant que le rapport des valeurs expérimentales des fréquences $\nu^{35}Cl/\nu\ ^{37}Cl$ reste toujours voisin de la valeur théorique (1,268 8). Cette vérification permet également d'éliminer, dans le domaine de fréquences observé, toute attribution à d'éventuelles résonances ^{75}As.

(*) Séance du 28 juin 1976.

(1) E. Gryszkiewicz-Trochimowski et S. F. Sikorski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1927, p. 1570.
(2) G. Kamai et Z. L. Khisamova, *Zh. Obshch. Khim.*, 26, 1956, p. 216 et 241.
(3) M. Durand, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Toulouse, 1976.
(4) V. I. Svergun, T. A. Babushkina, G. N. Shvedova, L. U. Kudryavtseva et G. K. Semin, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, 2, 1970, p. 482.
(5) I. P. Biryukov et A. Y. Deich, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, 3, 1974, p. 285.
(6) M. Durand et J.-P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2169.
(7) C. H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 782.
(8) B. P. Dailey et J. N. Shoolery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 17, 1955, p. 3977.
(9) A. J. Quick et R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 805.
(10) C. K. Banks, J. F. Morgan, R. L. Clark, E. B. Hatlelid, F. M. Kahler, H. W. Paxton E. J. Cragoe, R. J. Andres, B. Elpern, F. F. Coles, J. Lawhead et C. S. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 927.
(11) V. Auger, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 1151.

([12]) W. Steinkopf et W. Mieg, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1013.
([13]) A. Tzschach et W. Lange, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 326, 1964, p. 280.
([14]) N. K. Bliznyuk, G. S. Levskaya et E. N. Matyukhina, *Zh. Obshch. Khim.*, 35, 1965, p. 1247.
([15]) A. McKenzie et J. K. Wood, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 406.
([16]) G. Kamai et Z. L. Khisamova, *Zh. Obshch. Khim.*, 23, 1953, p. 1323; *Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R.*, 76, 1951, p. 535.

G. J., M. D. et J.-P. L. :
Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex;*
J. A. S. S. :
Department of Chemistry,
Queen Elizabeth College,
Londres,
W 8 7AH,
Grande-Bretagne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux tellurates de type* $A^{II}B^{IV}TeO_6$.

Note (*) de Mme **Mélanie Robert** et M. **Pierre Tarte,** présentée par M. Jean Wyart.

De nouveaux tellurates, du type $A^{II}B^{IV}TeO_6$ (A^{II}=Sr, Ba, B^{IV}=Ge, Sn), ont été synthétisés. L'étude radiocristallographique (sur poudre) et l'examen des spectres infrarouges et Raman révèlent une structure apparentée à celle de $PbSb_2O_6$.

Au cours d'une étude du comportement vibrationnel des periodates du type $A^{I}B^{IV}IO_6$ [(1) (2)], nous avons été amenés à synthétiser quatre nouveaux tellurates, du type $A^{II}B^{IV}TeO_6$, à savoir $SrGeTeO_6$, $BaGeTeO_6$, $SrSnTeO_6$ et $BaSnTeO_6$, composés dont la formule est reliée à celle des periodates par la double substitution $A^{I}I^{7+} \leftrightarrow A^{II}Te^{6+}$.

Les composés ont été préparés par réaction en phase solide, à l'air et en creuset de platine, de quantités stœchiométriques d'oxydes (ou de carbonates), successivement aux températures de 400°C (12 h) et 850-900°C (48 h), le domaine de température dans lequel se forment ces composés étant relativement étroit.

Par traitement thermique à une température supérieure à 900°C, les tellurates se décomposent suivant le schéma suivant :

$$\text{de 900 a 1 200°C} \quad A^{II}B^{IV}TeO_6 \rightarrow A^{II}B^{IV}O_3 + TeO_2 + 1/2\,O_2.$$

Les pertes de poids observées (microthermobalance) correspondent au départ d'une molécule de TeO_3; les résidus ont été identifiés par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge, ceci afin de vérifier la stœchiométrie des produits de départ.

DIFFRACTION DES RAYONS X. — Les diagrammes X de poudre de ces composés sont très semblables à ceux des periodates du type $A^{I}B^{IV}IO_6$ [(3), (4), (5)] et des antimoniates du type $PbSb_2O_6$ (6). Ces analogies permettent d'interpréter toutes les raies de diffraction sur la base d'une symétrie hexagonale (tableau) et de proposer un choix entre, d'une part, une maille simple (Z = 1), de groupe d'espace P 312 (= D_3^1) et, d'autre part, une maille double (Z = 2), pour laquelle plusieurs groupes d'espace sont possibles.

1° *Maille simple, de groupe d'espace* P 312 (Z = 1). — C'est le groupe d'espace proposé par Magnéli (7) pour $PbSb_2O_6$ et les antimoniates $X^{II}Sb_2O_6$ (X^{II} = Ba, Sr, Ca, Cd), et par Frydrych pour $KGeIO_6$ (5). Il est possible d'interpréter de la même manière les diagrammes X de 3 des 4 tellurates que nous avons synthétisés, à savoir $SrGeTeO_6$, SrSn et BaSn. Ce type de maille laisse cependant inexpliquées quelques raies faibles du tellurate $BaGeTeO_6$.

2° *Maille double* (Z = 2). Le passage de la maille simple à la maille double a déjà été signalé dans les periodates $A^{I}PbIO_6$ (3) et $A^{I}SnIO_6$ (4) ainsi que dans des tellurates de formule $A^{III}B^{III}TeO_6$ [(8), (9)].

— Dans le cas des periodates, Frydrych propose, à partir de la règle de sélection $0\,0\,0\,l$, $l = 2n$ observés, le groupe d'espace P 6_3 22, (= D_6^6), dérivant du groupe P 312 par l'addition d'un axe binaire hélicoïdal conduisant à doubler l'axe *c*.

TABLEAU

Radiogrammes X des tellurates du type $A^{II}B^{IV}TeO_6$

	$BaGeTeO_6$		$SrGeTeO_6$		$BaSnTeO_6$		$SrSnTeO_6$	
h k l	d_{mes}	I	d_{mes}	I	d_{mes}	I	d_{mes}	I
0 0 2	5,750	15	5,390	32	5,710	30	5,300	32
1 0 0	4,400	3	4,377	8	–	–	4,580	6
1 0 1	4,103	2	–	–	–	–	–	–
1 0 2	3,502	100	3,399	100	3,587	100	3,470	100
0 0 4	2,886	18	2,695	16	2,855	24	2,650	20
1 1 0	2,543	39	2,528	60	2,660	48	2,645	58
1 1 1	2,479	2	–	–	–	–	–	–
1 0 4	2,412	2	–	–	–	–	–	–
1 1 2	2,324	2	2,290	16	2,410	10	2,368	27
2 0 0	2,197	2	2,189	2	2,298	2	–	–
1 1 3	2,118	3	–	–	–	–	–	–
2 0 2	2,057	26	2,028	36	2,136	24	2,106	18
1 1 4	1,908	47	1,845	86	1,946	54	1,876	43
1 0 6	1,764	14	1,664	30	1,761	23	1,648	18
2 1 2	1,601	19	1,583	38	1,666	26	–	–
1 1 6	–	–	1,466	10	1,550	3	–	–
3 0 0	1,469	12	1,461	23	1,538	12	1,529	11
3 0 2	–	–	–	–	1,482	3	1,469	8
2 1 4	–	–	1,409	7	–	–	–	–
2 0 6	1,451	8	1,390	12	1,467	9	1,402	5
0 0 8	–	–	1,348	5	1,428	3	1,324	10
3 0 4	1,310	8	1,284	14	1,353	10	–	–
2 2 0	1,272	4	1,265	7	1,330	5	–	–
2 1 6	1,260	7	1,218	14	–	–	1,238	11
1 1 8	1,256	10	1,190	14	–	–	–	–
3 1 2	1,197	7	1,186	14	–	–	–	–
3 0 6	1,167	6	–	–	–	–	–	–
	$a = 5,09$ Å		$a = 5,06$ Å		$a = 5,32$ Å		$a = 5,29_5$ Å	
	$c = 11,54$ Å		$c = 10,78$ Å		$c = 11,42$ Å		$c = 10,60$ Å	

— Pour les tellurates $A^{III}B^{III}TeO_6$, Kasper [9] propose un modèle de structure différant quelque peu de celui de Frydrych en ce qui concerne les coordonnées des atomes d'oxygène. Kasper ne propose pas de groupe d'espace. Cependant, en partant du groupe D_3^1 de la maille simple de $PbSb_2O_6$, et en utilisant les tables de Boyle et Lawrenson [[10] [11]], il est possible de déterminer les groupes s'accordant avec les coordonnées des atomes proposées par Kasper : ce sont les groupes d'espace $P\,\bar{3}\,1\,m$, $P\,\bar{3}\,1\,c$ et $P\,\bar{3}$. Cependant, étant donné que les raies 111 et 113 observées dans le radiogramme X de $BaGeTeO_6$ sont incompatibles avec la règle de sélection $l = 2n$ pour $h\,h\,\overline{2h}\,l$ imposée par les deux premiers groupes, nous ne retenons que $P\,\bar{3}$ ($= C_{3i}^1$) qui n'impose aucune condition de réflexion.

Deux types d'interprétation sont donc possibles *a priori* :

— soit l'appartenance des tellurates $A^{II}B^{IV}TeO_6$ à deux groupes d'espace différents : P 312 pour BaSn, SrSn et $SrGeTeO_6$ et $P\,6_3\,22$ ou $P\,\bar{3}$ pour $BaGeTeO_6$;

– soit l'appartenance des quatre composés à un seul et même groupe d'espace avec une maille contenant deux formules moléculaires, les raies spécifiques de ce groupe étant parfaitement reproductibles dans $BaGeTeO_6$, mais trop faibles pour apparaître dans les diagrammes X de poudre des tellurates de BaSn, SrSn et SrGe.

L'étude du spectre vibrationnel (infrarouge et Raman) de ces composés suggère l'adoption de la seconde hypothèse.

SPECTRE VIBRATIONNEL. – L'interprétation du spectre vibrationnel sort du cadre de la présente Note. Nous nous bornerons donc à quelques considérations générales relatives aux corrélations entre spectre et structure.

1° Les spectres vibrationnels des tellurates présentent des analogies évidentes avec ceux des periodates $A^{I}B^{IV}IO_6$. Ceci confirme l'existence d'analogies structurales entre ces composés.

2° Dans le cas des periodates $A^{I}B^{IV}IO_6$, le passage des composés de Ge (groupe d'espace P 312) à ceux de Sn et Pb (groupe d'espace $P\,6_3\,22$) s'accompagne d'un accroissement du nombre de bandes infrarouges. On n'observe rien de semblable dans le cas des tellurates, ce qui suggère que tous ces composés appartiennent au même groupe d'espace.

3° La comparaison entre le nombre de modes actifs prévu par la théorie des groupes dans les trois groupes d'espace possibles et le nombre de bandes effectivement observées, s'établit comme suit :

Nombre de modes........	prévus pour les groupes d'espace			observés pour les tellurates			
	P 312 (Z = 1)	$P\,6_3\,22$ (Z = 2)	$P\bar{3}$ (Z = 2)	SrGe	BaGe	SrSn	BaSn
Actifs en infrarouge..........	13	13	16	10	10	10	11
Actifs en Raman.............	11	20	18	11	11	11	9
Coïncidences.................	8	8	0	3	3	3	3

Ce tableau met en évidence un fait important, à savoir l'existence de trois fréquences observées simultanément dans le spectre infrarouge et dans le spectre Raman. L'existence de telles coïncidences [déjà observées dans le cas des periodates (1), (2)] est incompatible avec le choix d'un groupe centrosymétrique, ce qui nous permet d'éliminer le groupe $P\bar{3}$. Si enfin, nous rappelons que le groupe P 312 ne permet pas d'expliquer toutes les raies du diagramme X de $BaGeTeO_6$, il ne reste finalement que le groupe $P\,6_3\,22$ qui soit compatible avec l'ensemble des données expérimentales.

Le problème que nous venons de discuter constitue un exemple des compléments d'information que peut parfois apporter la spectrométrie vibrationnelle lorsque la diffraction des rayons X ne permet pas un choix définitif entre des structures apparentées.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) M. ROBERT, *Mémoire de Licence*, Liège, 1974.
(2) M. ROBERT et P. TARTE, *Spectrochim. Acta* (sous presse).
(3) R. FRYDRYCH, *Chem. Ber.*, 100, 1967 p.3588.
(4) R. FRYDRYCH, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 327,

([5]) R. FRYDRYCH, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 2427.
([6]) R. FRANCK, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1973.
([7]) A. MAGNELI, *Arkiv. Kemi, Miner., Geolo.*, 15 B (3), 1941, p. 1.
([8]) G. BLASSE et A. D. M. DE PAUW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, (8), 1970, p. 2533.
([9]) H. M. KASPER, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 33.
([10]) L. L. BOYLE et J. E. LAWRENSON, *Acta Cryst.*, A 28 (6), 1972, p. 485.
([11]) J. E. LAWRENSON, *Thèse de Doctorat*, Canterbury, 1973.

Université de Liège,
Département de Chimie générale
et de Chimie physique,
Institut de Chimie du Sart Tilman
par B-4000-Liège 1,
Belgique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un phosphate tricalcique anhydre β, contenant des ions sulfate en solution solide.* Note (*) de M. **Jean-Christian Trombe**, M[me] **Jacqueline Szilagyi** et M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation à haute température (800 à 1 000°C) de la sulfoapatite phosphocalcique conduit essentiellement à une phase dont la structure est celle du phosphate tricalcique anhydre β. Les ions sulfate produits par l'oxydation des ions sulfure de la sulfoapatite initiale, se trouvent en solution solide dans le réseau du tricalcique β, où ils doivent se substituer aux ions phosphate.

L'introduction d'ions sulfure dans le réseau des apatites a récemment été mise en évidence au laboratoire, dans le cas des apatites phosphocalciques [(1), (2)]. Il est en particulier possible de préparer la sulfoapatite, en atmosphère d'hélium U, par action de la vapeur de soufre (pression partielle supérieure à 2 Torr), sur l'hydroxyapatite maintenue à 1 000°C environ (2).

La spectrographie infrarouge permet d'établir (3) que les tunnels du réseau de la sulfoapatite contiennent essentiellement des ions sulfure et des lacunes, chaque ion sulfure étant associé à une lacune.

La sulfoapatite est stable jusqu'à 1 000°C, en atmosphère inerte (vide, hélium U). Par contre, elle est très sensible à la présence d'oxygène, même en traces, au cours du chauffage. Sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène, ainsi que la nature des phases formées par oxydation, dépendent du domaine de température considéré. On est ainsi amené à distinguer trois domaines de température :

– un premier domaine (de la température ambiante à 500°C environ) à l'intérieur duquel la sulfoapatite ne s'oxyde pas;

– un deuxième domaine (entre 500 et 750°C environ) où se déroulent des phénomènes complexes qui feront l'objet d'une prochaine publication;

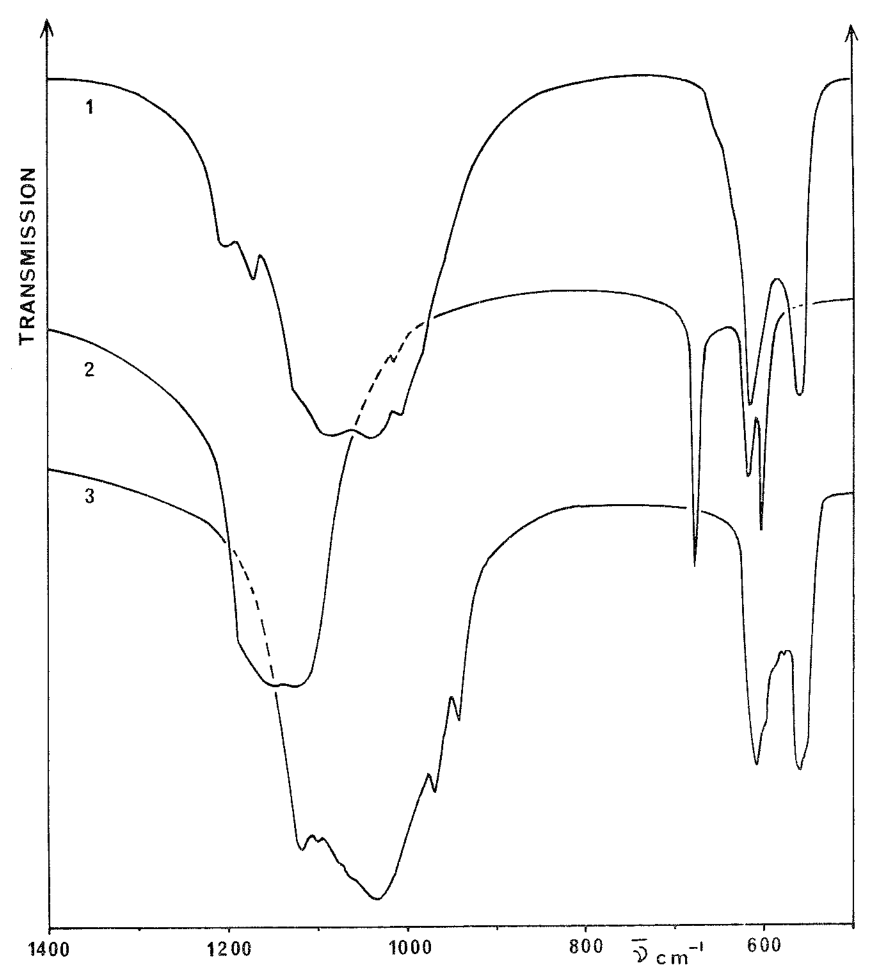
– un troisième domaine (entre 750 et 1 000°C environ) à l'intérieur duquel le choix d'une température précise ne présente pratiquement pas l'influence sur la nature et la constitution des phases formées.

Nous nous proposons de décrire, dans la présente Note, les résultats concernant l'oxydation de la sulfoapatite dans ce troisième domaine de température.

La réaction d'oxydation a été réalisée en présence d'oxygène de haute pureté, desséché par passage dans un serpentin refroidi par de la neige carbonique. Elle s'accompagne d'un gain de poids de 6 % environ. Si l'on se réfère à la quantité d'ions sulfure présents dans la sulfoapatite initiale, le gain de poids observé correspond à une oxydation de ces ions en ions sulfate.

Ces derniers ions peuvent être mis en évidence, de façon qualitative, par analyse chimique. Ils n'apparaissent cependant pas sous forme de phase séparée : en effet, la diffraction des rayons X met en évidence deux phases, une phase en forte proportion dont la structure est celle du phosphate tricalcique anhydre β et une phase en très faible proportion de structure apatitique, mais elle ne révèle pas la présence de sulfate de calcium.

Les ions sulfate peuvent être mis en évidence par spectrométrie infrarouge : le spectre du produit résultant de l'oxydation de la sulfoapatite (*fig.*, spectre 1) présente des bandes entre 1 150 et 1 200 cm^{-1}, qui se situent dans le domaine d'absorption des ions sulfate (*fig.*, spectre 2) et qui n'apparaissent pas sur le spectre du phosphate tricalcique (*fig.*, spectre 3).



Spectres d'absorption infrarouge : 1° du produit issu de l'oxydation de la sulfoapatite phosphocalcique; 2° du sulfate de calcium (anhydrite insoluble); 3° du phosphate tricalcique β.

L'étude de ce spectre permet de faire deux remarques. Tout d'abord, les bandes attribuables aux groupements phosphate sont, d'une façon générale, moins bien résolues sur ce spectre (*fig.*, spectre 1) que sur celui du phosphate tricalcique (*fig.*, spectre 3) : cette observation est particulièrement nette, dans le cas des bandes situées vers 945 et 970 cm^{-1}. En ce qui concerne les bandes attribuables aux ions sulfate, leur position est sensiblement différente sur le spectre du sulfate de calcium (*fig.* spectre 2) et sur celui du produit issu de l'oxydation de la sulfoapatite (*fig.*, spectre 1). On peut noter, à cet égard, que ce dernier

spectre ne présente pas de bande sulfate à 674 cm^{-1} [4], comme c'est le cas du spectre du sulfate de calcium, et que les composantes du mode de vibration ν_3 de l'ion sulfate (entre 1 100 et 1 200 cm^{-1}) se trouvent déplacées vers les hauts nombres d'onde, par rapport à leur position correspondant au sulfate de calcium.

Ces observations sont compatibles avec celles de la diffraction des rayons X, qui indiquent l'absence de sulfate de calcium, sous forme de phase séparée : elles peuvent s'interpréter, si l'on considère que les ions sulfate se trouvent en solution solide dans le réseau du phosphate tricalcique β. La détermination des constantes cristallographiques de ce réseau permet de confirmer cette interprétation : on note, en effet, (tableau) une différence notable de paramètres entre le phosphate tricalcique β pur et le phosphate tricalcique β résultant de l'oxydation de la sulfoapatite. Cette différence doit être reliée à l'insertion de groupements sulfate.

TABLEAU

	Constantes cristallographiques	
	a (Å)	α
Phosphate tricalcique......	13,85	44°16′
Produit issu de l'oxydation de la sulfoapatite........	13,91	44°11′

En conclusion, par oxydation à haute température en atmosphère d'oxygène desséché, la sulfoapatite est décomposée en donnant essentiellement naissance à un phospho-sulfate tricalcique dont la structure est celle du phosphate tricalcique β, et qui contient des ions sulfate substitués aux ions phosphate. Le degré de substitution atteint par cette méthode doit être d'environ 0,3 ion sulfate par unité formulaire $Ca_3(PO_4)_2$. Des essais réalisés par chauffage vers 900°C de mélanges, en proportions diverses, de phosphate tricalcique β et de sulfate de calcium ne nous ont actuellement pas permis de dépasser ce seuil de substitution.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) J.-C. TROMBE, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 251; *Thèse*, Toulouse, 1972.
(2) J.-C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 567.
(3) J.-C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1271.
(4) R. S. KRISNAN, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 23 A, 1946, p. 288.

Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle série de tétrahalogénoantimonates : les monobromotrifluoroantimonates III* $MSbBrF_3$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) *et* $NaSbBrF_3.H_2O$. Note (*) de MM. **Bernard Ducourant, Bernard Bonnet, Robert Fourcade** et **Guy Mascherpa**, présentée par M. Georges Champetier.

Les bromotrifluoroantimonates III $MSbBrF_3$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) et $NaSbBrF_3.H_2O$ ont été préparés en solution aqueuse ou par réaction dans l'état solide et caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Une étude radiocristallographique sur monocristal a permis la détermination des paramètres et groupe d'espace pour chaque phase isolée à l'exception du sel de potassium.

Des études précédentes sur les composés SbF_3, MX (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl; X = F ou Cl) nous ont permis de montrer les influences respectives du cation et du remplacement d'un atome de fluor par un atome de chlore sur la stéréochimie de l'antimoine

TABLEAU I

Composé	% Sb	% F	% M^+
$NaSbBrF_3.H_2O$....	41,3 (40,63)	18,2 (19,02)	7,5 (7,68)
$KSbBrF_3$..........	40,9 (40,89)	18,5 (19,14)	12,7 (13,13)
$RbSbBrF_3$.........	35,2 (35,38)	15,6 (15,56)	23,9 (24,84)
$CsSbBrF_3$.........	30,9 (31,09)	14,3 (14,56)	32,1 (33,94)
NH_4SbBrF_3.......	45,9 (44,01)	21,2 (20,60)	5,8 (6,51)

( ) Pourcentages théoriques.

dans les tétrahalogénoantimonates III [(1)-(3)]. Afin de préciser l'influence de la substitution sur cette stéréochimie, nous avons entrepris la préparation et l'étude des sels de la série inédite $MSbBrF_3$ (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4). Nous présentons ici les techniques de préparation et les résultats de l'étude radiocristallographique.

TABLEAU II

$KSbBrF_3$

d_{obs}	I_r	d_{obs}	I_r	d_{obs}	I_r
12,58	2	3,352	2	2,980	2
6,804	16	3,598	100	2,882	32
5,394	25	3,411	35	2,471	4
4,897	6	3,136	4	2,409	6
4,828	6	3,046	6	2,349	13
4,320	5	3,015	2	2,273	10

PRÉPARATIONS ET DOSAGES. — Le sel de sodium est préparé par dissolution dans l'eau des quantités stœchiométriques de trifluorure d'antimoine et de bromure de sodium. La cristallisation s'effectue par évaporation lente de la solution à 20°C. Les cristaux se présentent sous forme de baguettes pouvant atteindre 2 cm de long.

Les sels de rubidium, césium et ammonium peuvent être préparés de deux façons différentes :

– par dissolution simultanée dans l'eau de bromure de rubidium, césium ou ammonium selon le cas et de trifluorure d'antimoine. Les cristaux obtenus par évaporation de la solution à 20°C ont la forme de plaquettes et sont légèrement hygroscopiques;

TABLEAU III

Composés	$NaSbBrF_3.H_2O$	$RbSbBrF_3$	$CsSbBrF_3$	NH_4SbBrF_3
Cristal	baguette	plaquette	plaquette	plaquette
Système cristallin	monoclinique	triclinique	triclinique	orthorhombique
a (Å)	8,323 (5)	7,767 (5)	8,043 (5)	8,479 (2)
b (Å)	11,365 (7)	4,452 (3)	4,571 (3)	15,492 (5)
c (Å)	5,765 (3)	8,940 (6)	9,191 (6)	8,362 (2)
α (°)	–	100,31 (3)	99,77 (3)	–
β (°)	91,88 (2)	109,82 (3)	111,01 (3)	–
γ (°)	–	104,35 (3)	102,69 (3)	–
V (Å³)	545,01	270,84	296,09	1 098,36
ρ trouvé (g/cm³)	3,63	4,18	4,37	3,34
ρ calculé (g/cm³)	3,651	4,219	4,392	3,346
Z	4	2	2	8
Groupe d'espace	$P2_1/c$	P1 P$\bar{1}$	P1 P$\bar{1}$	*Pbca*

TABLEAU IV

$NaSbBrF_3.H_2O$

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_r	*h k l*	d_{calc}	d_{mes}	I_r
1 0 0	8,318	8,339	54	−2 1 1	3,280	3,280	14
1 1 0	6,712	6,722	100	−2 2 1	2,934	2,934	32
0 2 0	5,683	5,683	9	0 0 2	2,881	2,882	17
0 1 1	5,139	5,133	8	2 2 1	2,867	2,868	75
1 2 0	4,692	4,686	2	0 4 0	2,841	2,841	19
−1 1 1	4,430	4,431	15	2 3 0	2,801	2,800	16
1 1 1	4,316	4,316	33	−1 0 2	2,750	2,753	22
2 0 0	4,159	4,156	8	1 4 0	2,689	2,688	13
0 2 1	4,046	4,044	1	1 1 2	2,622	2,621	4
2 1 0	3,906	3,907	13	0 4 1	2,548	2,547	9
1 2 1	3,606	3,607	21	3 2 0	2,492	2,491	3
1 3 0	3,448	3,448	26	3 1 1	2,411	2,410	9
2 2 0	3,356	3,356	11				

– par réaction dans l'état solide de trifluorure d'antimoine et du bromure alcalin. Le mélange est placé dans un réacteur étanche en « téflon » puis chauffé à 100°C environ.

Le sel de potassium ne peut pas être obtenu en milieu aqueux. Il se prépare à partir des quantités stœchiométriques de trifluorure d'antimoine et de bromure de potassium dissoutes dans SO_2 ou CS_2; il peut également être obtenu par réaction dans l'état solide. Ces deux techniques de préparation ne permettent pas d'obtenir de monocristaux utilisables en diffraction de rayons X.

La stœchiométrie des cinq composés obtenus a été vérifiée par dosages [1]. Les résultats sont rapportés dans le tableau I.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES. — L'étude a été effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison et utilisant le rayonnement K_α du cuivre.

TABLEAU V

NH_4SbBrF_3

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_r	*h k l*	d_{calc}	d_{mes}	I
0 2 1	7,746	7,742	97	0 4 1	3,514	3,512	26
0 2 1	5,683	5,705	48	2 2 1	3,398	3,398	22
1 1 1	5,557	5,548	12	1 4 1	3,247	3,245	5
1 2 1	4,720	4,711	13	2 1 2	2,923	2,925	13
2 0 0	4,239	4,239	30	2 4 0	2,859	2,857	3
0 0 2	4,181	4,176	6	0 4 2	2,841	2,841	8
2 1 0	4,089	4,088	16	1 5 1	2,749	2,749	8
1 3 1	3,901	3,897	20	2 4 1	2,706	2,707	4
0 4 0	3,873	3,870	100	3 1 1	2,638	2,638	17
2 2 0	3,719	3,720	11	0 2 3	2,623	2,624	9
0 2 2	3,679	3,675	8	1 1 3	2,610	2,612	13
2 1 1	3,673			0 6 0	2,582	2,583	81
1 1 2	3,645	3,645	44				

TABLEAU VI

$RbSbBrF_3$

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_r	*h k l*	d_{calc}	d_{mes}	I_r
0 0 1	8,052	8,095	8	1 1 −2	3,167	3,162	32
1 0 0	6,889	6,899	17	1 −1 2	2,985	2,984	10
1 0 −1	6,744	6,752	31	1 0 −3	2,932	2,930	58
0 1 0	4,154	4,154	3	2 0 1	2,787	2,787	36
0 0 2	4,026	4,026	56	2 0 −3	2,711	2,710	7
1 −1 1	3,811	3,811	9	0 0 3	2,684	2,684	4
2 0 −1	3,761	3,760	17	1 1 −3	2,626	2,624	7
1 −1 −1	3,663	3,666	11	0 1 2	2,545	2,546	2
2 0 0	3,445	3,445	100	2 1 −2	2,526	2,524	2
0 1 1	3,320	3,324	28	2 1 −1	2,526		
2 −1 0	3,215	3,224	14	3 0 −2	2,467	2,469	4

Les valeurs des paramètres cristallographiques obtenues pour ces composés ont été affinées en plusieurs étapes en utilisant les données des diffractogrammes de poudre. Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie dans le tétrachlorure de carbone à 20°C.

Deux composés de la série étudiée $RbSbBrF_3$ et $CsSbBrF_3$ sont isotypes et cristallisent dans le système triclinique avec deux motifs par maille. Le sel d'ammonium qui cristallise dans le système orthorhombique est isotype de NH_4SbClF_3 étudié précédemment [2].

Le sel de potassium n'a pas pu faire l'objet d'une étude sur monocristal. Les diverses raies observées sur le diffractogramme de poudre sont rassemblées dans le tableau II.

Le tableau III rassemble les paramètres radiocristallographiques des composés étudiés.

Les indexations des différents plans de diffraction, les distances interréticulaires calculées et observées et les intensités relatives de chaque raie des diffractogrammes de poudre de $NaSbBrF_3.H_2O$, NH_4SbBrF_3, $RbSbBrF_3$ et $CsSbBrF_3$ sont rassemblées dans les tableaux IV, V, VI et VII.

TABLEAU VII

$CsSbBrF_3$

h	*k*	*l*	d_{calc}	d_{mes}	I_r	*h*	*k*	*l*	d_{calc}	d_{mes}	I_r
0	0	1.....	8,255	8,261	2	1	1	−2......	3,266	3,257	88
1	0	0.....	7,151	7,132	10	1	0	2......	3,069	3,070	8
1	0	−1.....	7,021	6,997	23	1	0	−3......	3,018	3,019	87
1	0	1.....	4,556	4,548	10	1	−1	2......	3,018		
1	0	−2.....	4,456	4,453	9	2	−1	−2......	2,811	2,827	77
0	0	2.....	4,127	4,122	100	2	0	−3......	2,810		
2	0	−1.....	3,922	3,924	41	1	1	−3......	2,694	2,691	7
1	−1	1.....	3,857	3,857	32	0	1	−3......	2,671	2,668	5
1	−1	−1.....	3,776	3,776	33	0	1	2......	2,637	2,635	14
2	0	0.....	3,575	3,576	86	2	1	−2......	2,632		
0	1	1.....	3,442	3,442	60	3	−1	0......	2,420	2,425	24

L'étude de la série $MSbBrF_3$ par radiocristallographie a montré d'importantes différences structurales entre les divers sels de la série; seuls $RbSbBrF_3$ et $CsSbBrF_3$ sont isotypes. Comme dans la série $MSbClF_3$ ([2]) (M alcalin ou l'ammonium), le sel de sodium est le seul sel hydraté. $NaSbClF_3.H_2O$ et $NaSbBrF_3.H_2O$ ne sont pas isotypes, il faut cependant noter une pseudo-isotopie de ces deux sels, la maille cristalline de $NaSbBrF_3.H_2O$ présente deux paramètres semblables à celle de $NaSbClF_3.H_2O$ le troisième paramètre (*a*) de $NaSbBrF_3.H_2O$ est voisin de la moitié du paramètre (*c*) de $NaSbClF_3.H_2O$. Enfin l'angle β est proche de 90°.

Une étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie de vibration infrarouge et Raman est en cours afin de préciser la coordination et la géométrie autour de Sb^{III} dans chacun des composés isolés.

(*) Séance du 21 juin 1976.

([1]) M. Mehrain, B. Ducourant, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 757.
([2]) B. Ducourant, B. Bonnet, R. Fourcade et G. Mascherpa, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([3]) B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot et G. Mascherpa, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 485.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire des Acides minéraux, L. A. 79,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases oxyfluorées de compositions* $Ag_xNbO_{2+x}F_{1-x}$. Note (*) de MM. **Jean-Louis Fourquet**, **François Plet** et **Robert de Pape,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude du système $Ag_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ à 700°C fait apparaître l'existence de 3 phases : ε $(0 \leq x \leq 0{,}25)$, β′ $(0{,}40 \leq x \leq 0{,}53)$, γ $(0{,}82 \leq x \leq 1)$. Les phases ε et γ sont de type pérovskite déficitaire. La phase β′ est orthorhombique. Elle se transforme irréversiblement par chauffage à 900°C en la variété β isotype du bronze du tungstène quadratique $K_{0,57}WO_3$.

Dans le cadre des travaux entrepris au Laboratoire sur les systèmes A_xMX_3 (avec A = K, Rb, Cs, Tl; M = Nb, Ta, Ti et X = O, F) résultant de l'insertion d'un gros ion monovalent dans une matrice MX_3 [(1) à (4)] nous rapportons ici les résultats concernant le couple $A = Ag^+$ et $M = Nb^V$.

ε | ε+β′ | β′ | β′+γ | γ
NbO₂F 0.25 0.40 0.53 0.82 AgNbO₃
x ⟶

Fig. 1. — État du système $Ag_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ à 700°C.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les compositions $Ag_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ ont été réalisées par action à 700°C de quantités calculées de métaniobate d'argent et d'oxyfluorure de niobium NbO_2F suivant une méthode décrite précédemment (2). Les échantillons trempés et non trempés se révèlent identiques. Les poudres obtenues ont été soumises à l'analyse radiocristallographique, soit par la méthode de Debye-Scherrer, soit sur un diffractomètre « Philips » équipé d'un monochromateur de graphite (CuK_α). Les limites de chaque phase ont été obtenues à $\Delta x = 0{,}01$ près soit (phases ε et γ) par examen de la variation avec x du paramètre de maille, soit (phases β et γ) en étudiant la discontinuité avec x du rapport $I_1/(I_1+I_2)$, où I_1 et I_2 représentent les intensités de deux raies judicieusement choisies appartenant aux deux phases en équilibre.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — La figure 1 représente l'état du système à 700°C. Nos résultats sont très différents de ceux obtenus pour $Ag_xTaO_{2+x}F_{1-x}$, par Chaminade (5), qui n'a mis en évidence qu'une phase β de structure bronze quadratique, pour $0{,}5 \leqq x \leqq 0{,}60$, à l'exclusion de domaines d'homogénéité dérivant de TaO_2F et $AgTaO_3$. Nous avons d'une part observé la présence des phases ε et γ dérivant respectivement de NbO_2F et $AgNbO_3$; d'autre part, nous avons mis en évidence le polymorphisme de $AgNb_2O_5F$ qui, préparé à 700°C, cristallise dans une variété β′ orthorhombique et se transforme à 900C° en la phase β quadratique. Ce même polymorphisme existe également pour $AgTa_2O_5F$: nous avons préparé à 700°C β′-$AgTa_2O_5F$ et constaté à 900°C sa transformation en β-$AgTa_2O_5F$.

I° *La phase* ε. — L'examen des diffractogrammes de cette phase permet de conclure sans ambiguïté à son isotypie avec NbO_2F : il s'agit d'une pérovskite très déficitaire dans laquelle l'insertion d'argent provoque une augmentation linéaire du paramètre de maille de 3,901 à 3,916 Å.

II° *La phase* β'. — Son spectre de poudre présente des analogies avec ceux des composés KNb_2O_5F et KTa_2O_5F préparés au Laboratoire [(1), (2)] et avec celui de la phase $AgTa_2O_5F$ (5), tous isotypes du bronze quadratique $\beta K_{0,57}WO_3$ de Magnéli (6). Nous avons préparé des monocristaux de β'-$AgNb_2O_5F$ à 800°C par chauffage prolongé en tube d'or scellé sous argon; de teinte jaune pâle, ils se présentent sous la forme de prismes parallélépipédiques allongés suivant l'axe *c*.

La maille est en fait orthorhombique; le tableau ci-après rassemble ses paramètres, qui ne subissent pas de variation décelable dans le domaine d'homogénéité; on a indiqué également les paramètres de la phase isotype β'-$AgTa_2O_5F$, ainsi que ceux des variétés β correspondantes.

TABLEAU

	β' orthorhombique (700°C)	β quadratique (900°C)
$AgNb_2O_5F$	$a = 12,461 \pm 0,006$ Å	$a = 12,343 \pm 0,006$ Å
	$b = 12,264 \pm 0,006$ Å	–
	$c = 7,676 \pm 0,004$ Å	$c = 3,905 \pm 0,002$ Å
	$\rho_{mes} = 5,38$ g.cm^{-3}	–
	$\rho_{calc} = 5,56$ g.cm^{-3}	–
	Z = 10	–
$AgTa_2O_5F$	$a = 12,461 \pm 0,006$ Å	$a = 12,346 \pm 0,006$ Å
	$b = 12,273 \pm 0,006$ Å	$b = 3,903 \pm 0,002$ Å
	$c = 7,696 \pm 0,004$ Å	–
	–	Chaminade (5)
	–	$a = 12,355 \pm 0,005$ Å
	–	$b = 3,902 \pm 0,002$ Å

Les conditions d'existence relevées : 0 KL : K = 2*n*, H 0 L : H+L = 2*n*, sont compatibles avec les groupes non standards Pbnm et $Pbn2_1$, le faible niveau de doublage de fréquence mis en évidence par des essais effectués au C.N.E.T. (Lannion) ne permettant pas de trancher avec certitude en faveur du groupe non centrosymétrique.

Les déformations orthorhombiques de la structure β observées pour les composés A_xMX_3 peuvent se classer en trois types : celles pour lesquelles la nouvelle maille est définie par les relations : $a_0 \simeq b_0 \simeq a_q$, $c_0 \simeq c_q$ — c'est le cas de $K_{0,6}FeF_3$ (7) —, celles présentées par les isotypes du « Banana », $Ba_2NaNb_5O_{15}$, pour lesquelles la maille est caractérisée par les relations : $a_0 \simeq b_0 \simeq a_q\sqrt{2}$, $c_0 \simeq c_q$ ou $2\,c_q$; on peut également ranger dans ce groupe la variété ferroélectrique de $PbNb_2O_6$ (8). Enfin, nos phases β' relèvent d'un autre type de déformation qui n'a été signalé jusqu'ici que pour le composé $EuTa_2O_6$ (9) où $a_0 \simeq b_0 \simeq a_q$ et $c_0 \simeq 2\,c_q$.

III° *La phase* γ. — Le spectre de poudre de cette phase présente une grande similitude avec celui de $AgNbO_3$ qui cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 5{,}602 \pm 0{,}002$ Å, $b = 5{,}540 \pm 0{,}002$ Å et $c = 3{,}912 \pm 0{,}003$ Å. Cette maille, à deux motifs, dérive classiquement de la pérovskite (10); la figure 2 indique les variations des paramètres de cette phase en fonction du taux d'insertion; nous avons également fait figurer les valeurs de $\sqrt{2}.V^{1/3}$ où V est le volume d'un groupement formulaire Ag_xNbX_3.

La diminution de la teneur en argent s'accompagne d'une modification progressive de la maille qui conduit pour $x = 0{,}85$ à une symétrie cubique. Un affinement de structure effectué sur cette composition pour les treize raies du spectre de poudre conduit à une valeur du facteur de reliabilité R_I satisfaisante ($R_I = 0{,}055$) dans l'hypothèse d'une pérovskite déficitaire. Une telle évolution de la symétrie a déjà été observée au Laboratoire dans le cas de la solution solide $KNbO_{3-x}F_x$ (11); l'introduction du fluor est alors compensée par la substitution du niobium IV au niobium V et conduit également à une phase cubique pour $x = 0{,}09$. Ici, le niobium demeurant au degré maximal d'oxydation, l'insertion de fluor est compensée par des lacunes sur le réseau des ions Ag^+.

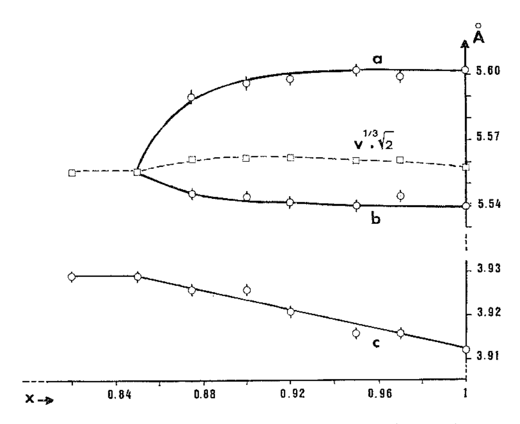


Fig. 2. — Variation des paramètres de maille de la phase γ.

Étude de la conductibilité. — La présence des ions Ag^+ et de domaines importants de non-stœchiométrie nous a incités à examiner pour chaque phase l'éventualité d'une conduction ionique. Dans chaque cas, la conductibilité σ mesurée au pont universel L.E.A., à 1 000 Hz et 300°C, sur des pastilles frittées avec un taux de compacité d'au moins 70 %, puis argentées, demeure inférieure à $10^{-8}.\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L'exiguïté des canaux disponibles dans les structures étudiées rend bien compte de la faible valeur de la conductivité. Ceci rejoint une étude de Whittingham et Huggins (12) portant sur les bronzes M_xWO_3, dans lesquels seuls les petits ions (H, Li, Na) font preuve d'une certaine mobilité.

Conclusion. — Le système $Ag_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ se distingue des systèmes A_xMX_3 étudiés jusqu'ici. On peut remarquer l'absence des phases hexagonales ($x \simeq 0{,}30$) et pyrochlores ($x \simeq 0{,}50$) rencontrées dans le cas des ions A^+ de forte taille (Rb^+, Tl^+, Cs^+). Les domaines étendus des deux solutions solides dérivant de la pérovskite suggéraient la possibilité d'existence à haute température d'une solution solide unique ($0 \leqq x \leqq 1$), ce qui est infirmé par l'expérience : la phase β (pour $x = 0{,}5$) subsiste après fusion et trempe à 1 100°C. D'autre part, le polymorphisme observé pour $AgNb_2O_5F$ et $AgTa_2O_5F$ n'apparaît pas dans le cas des phases correspondantes KNb_2O_5F et KTa_2O_5F toutes deux quadratiques sous la forme β.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) R. de Pape, G. Gauthier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 80.
(2) R. de Pape, J. L. Fourquet et G. Gauthier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1298.
(3) C. Jacoboni, G. Courbion, J. L. Fourquet, G. Gauthier et R. de Pape, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.
(4) J. L. Fourquet, G. Ory, G. Gauthier et R. de Pape, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 773.
(5) J. P. Chaminade, *Ann. Chim.*, 10, 1975, p. 75.
(6) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1, n° 24, 1949, p. 213.
(7) A. M. Hardy, A. Hardy et G. Ferey, *Acta Cryst.*, B 29, 8, 1973, p. 1654.
(8) Ph. Labbé, M. Frey et G. Allais, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 2204.
(9) J. P. Fayolle, F. Studer, G. Desgardin et B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 57.
(10) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et J.-P. Belle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2276.
(11) G. Malabry, J. Ravez, J.-L. Fourquet et R. de Pape, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 105.
(12) M. S. Whittingham et R. A. Huggins, *Fast Ion Transport in Solids*, Van Gool, 1973, p. 645.

Laboratoire des Fluorures
et Oxyfluorures ioniques,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 609,
Centre Universitaire du Mans,
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzo* [*b*] *sélénophènes disubstitués en* 2.3 : 1 H-[1] *benzo-sélénophéno* [2.3-*c*] *thiinne, tétrahydro*-1.2.4.5-[1] *benzosélénophéno* [2.3-*d*] *thiépinne et leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Gilbert Kirsch** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des chlorométhyl-2 et β-(chloréthyl)-2 benzo [b] sélénophènes les auteurs ont effectué la synthèse des acides [benzo [b] séléniényl-2 méthyl mercapto] acétique, et α et β-[benzo [b] séléniényl-2 mercapto] propioniques. Les deux premiers acides ont seuls pu être cyclisés et les oxo composés obtenus réduits en les dihydro-1.2-4 H [1] benzosélénophéno thiinnes attendus. Les thiinnes correspondants sont obtenus par déshydratation des alcools en 4. A partir du β-[benzo [b] séléniényl-2] éthan thiol la synthèse de la tétrahydro-1.2.4.5-[1] benzosélénophéno [4.5-*b*] thiépinne a été réalisée.

Dans la série benzo [*b*] furannique nous avons pu réaliser récemment à partir du chlorométhyl-2 benzo [*b*] furanne et au moyen de la méthode à la thiourée le [benzo [*b*] furyl-2 méthyl] thiol (1), de même à partir du chlorure de β-[benzo [*b*] furyl-2] éthyle nous avons obtenu le β-[benzo [*b*] furyl-2 éthyl] thiol (2). Dans la série benzo [*b*] sélénophénique le chlorométhyl-2 benzo [*b*] sélénophène (I) (3) se comporte différemment avec la thiourée (production de résines) et avec les réactifs nucléophiles tels que le cyanure de potassium et l'hexaméthylène tétramine (4).

Pour accéder aux acides [benzo [*b*] séléniényl-2 méthyl mercapto] acétique (III), et α et β-[benzo [*b*] séléniényl-2 méthyl mercapto] propioniques (V) et (VII) nous avons condensé I respectivement avec les esters mercapto acétique, α et β-mercapto propioniques préalablement sodés (au sein de l'éthanol) conduisant aux esters attendus II, IV et VI.

Les chlorures des acides (III) et (V) conduisent avec 90 % de rendement ($SnCl_4$-CS_2) aux cétones tricycliques (XVII *a* et *b*); par contre le chlorure de l'acide (VII) est totalement résinifié dans ces conditions. La réduction de ces cétones au moyen de $NaBH_4$ conduit aux composés hydroxylés en 1 XVIII *a* et *b*, déshydratés par une trace de *p*-$MeC_6H_4SO_3H$ sous haut vide en les 4 H-thiinnes attendues XX *a* et *b*. La réduction de ces mêmes cétones XVII *a* et *b* au moyen de $LiAlH_4$-$AlCl_3$ conduit avec 92 % de rendement aux dihydro-1.2-4 H-thiinnes correspondants XIX *a* et *b*.

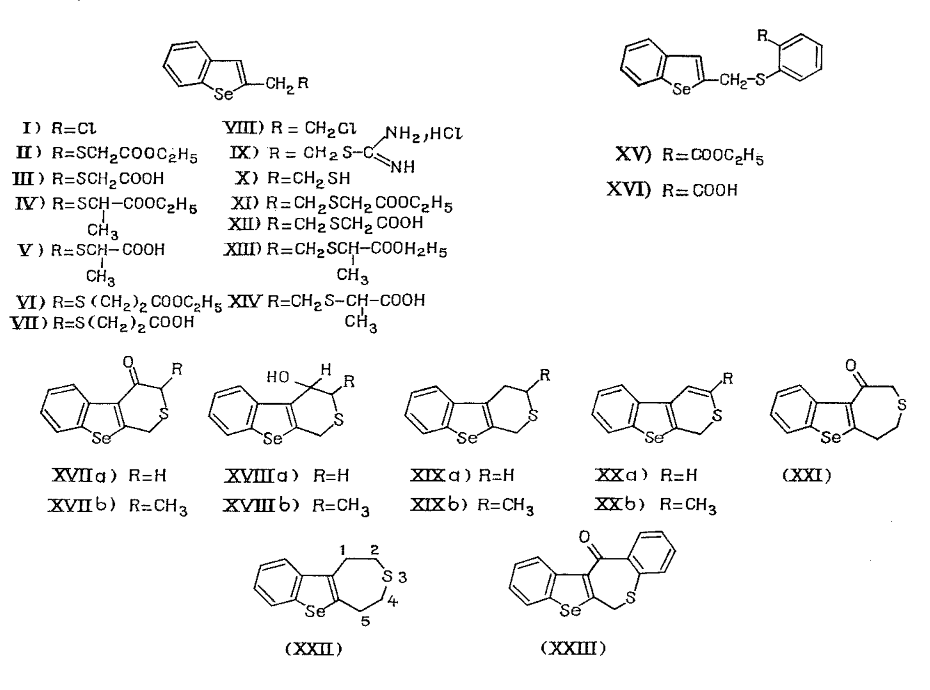
Le chlorure de β-[benzo [*b*] séléniényl-2] éthyle (1) (VIII) se condense par contre avec 98 % de rendement avec la thiourée pour donner le sel d'isothiourunium (IX) hydrolysé avec 95 % de rendement en thiol (X). Ce dernier sodé a été condensé avec le bromacétate et l'α-bromopropionate d'éthyle pour donner respectivement les esters (XI) et (XIII) et par suite les acides correspondants (XII) et (XIV). Seul le chlorure de (XII) a pu être cyclisé ($SnCl_4$-CS_2) en la cétone (XXI) réduite ($LiAlH_4$-$AlCl_3$) en l'hétérocycle tétrahydro thiépinnique (XXII).

Le chlorométhyl dérivé I a été également condensé avec le thiosalicylate d'éthyle sodé pour donner l'ester XV hydrolysé en l'acide XVI dont le chlorure se cyclise avec seulement 4 % de rendement en la cétone tétracyclique (XXIII).

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN (4).

Description des composés nouveaux obtenus (5) : la plupart des substances cristallisées sont incolores et les liquides des huiles plus ou moins visqueuses jaune pâle.

(II) $C_{13}H_{14}O_2SSe$, $É_{2,8}$ 203,5°, huile ambrée, $n_D^{20°}$ 1,630 6; acide (III) $C_{11}H_{10}O_2SSe$, $É_{0,5}$ 230°, paillettes (be), F 105,5°; amide correspondant $C_{11}H_{11}OSSeN$ paillettes (be), F 139°. (IV) $C_{14}H_{16}O_2SSe$, $É_{2,5}$ 193,5°, huile ambrée, $d_4^{20°}$ 1,391, $n_D^{20°}$ 1,609 8; acide (V) $C_{12}H_{12}OSSe$, $É_{0,7}$ 223°, paillettes (be), F 103°; amide $C_{12}H_{13}OSSeN$, paillettes (be), F 143°.



(VI) $C_{14}H_{16}O_2SSe$, $É_{0,6}$ 193°, huile ambrée, n_D^{20} 1,598 1; acide (VII) $C_{12}H_{12}O_2SSe$ paillettes (be), F 129°; amide $C_{12}H_{13}OSSeN$, paillettes (be), F 151°.

(IX) $C_{11}H_{13}ClSSeN_2$, paillettes onctueuses (a), F 200°; thiol (X) $C_{10}H_{10}SSe$, $É_1$ 158°, huile ambrée, paillettes incolores (e), F 25°.

(XI) $C_{14}H_{16}O_2SSe$, $É_{1,2}$ 214°, huile ambrée, $d_4^{20°}$ 1,391, $n_D^{20°}$ 1,621 1; acide (XII) $C_{12}H_{12}O_2SSe$, $É_{0,9}$ 240°, paillettes (be), F 81°; amide $C_{12}H_{16}OSSeN$, paillettes (be), F 150°.

(XIII) $C_{15}H_{18}O_2SSe$, $É_1$ 210°, huile $d_4^{20°}$ 1,337, $d_D^{20°}$ 1,602 2; acide (XIV) $C_{13}H_{14}O_2SSe$, $É_{1,1}$ 243°, paillettes (be), F 69,5°; amide $C_{13}H_{15}OSSeN$, paillettes (be), F 138°.

(XV) $C_{18}H_{16}O_2SSe$, $É_{0,5}$ 235°, paillettes (be), F 107°; acide (XVI), $C_{16}H_{12}O_2SSe$, paillettes (be), F 235°.

(XVII *a*) $C_{11}H_8OSSe$, $É_{0,8}$ 190°, paillettes (a), F 146°; oxime $C_{14}H_9OSSeN$, aiguilles (b) F 176°; DNPh$C_{17}H_{12}O_4SSeN_4$, paillettes brun rouge (ba), F_{inst} 269°.

(XVII *b*) $C_{12}H_{10}OSSe$, $É_{0,9}$ 193°, paillettes (a), F 82°, ne donne pas d'oxime, DNPh$C_{18}H_{14}O_4SSeN_4$, paillettes rouges (be), F_{inst} 259°.

(XVIII *a*) $C_{11}H_{10}OSSe$, paillettes (be), F 103°. (XVIII *b*) $C_{12}H_{12}OSSe$, paillettes (b) F 104,5°.

(XIX *a*) $C_{11}H_{10}SSe$, $É_{0,7}$ 160°, paillettes (a) F 131°; TNF$C_{24}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes rouge brique (aa), F 143,5°.

(XIX *b*) $C_{12}H_{12}SSe$, $É_{0,7}$ 160°, paillettes (a), F 89°; picrate $C_{18}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes brunes (aa), F 81°.

(XX *a*) $C_{11}H_8SSe$, $É_1$ 175°, paillettes beiges peu stables (a), F 65°; picrate $C_{17}H_{11}O_7SSeN_3$, paillettes grenat (aa), F 97°; TNF $C_{24}H_{13}O_7SSeN_3$, paillettes brun foncé (aa), F 147,5°. (XX *b*) $C_{12}H_{10}SSe$, $É_{1,1}$ 180°, paillettes beiges (a), F 117°; TNF $C_{25}H_{15}O_7SSeN_3$, paillettes grenat foncé (aa), F 100°.

(XXI) $C_{12}H_{10}OSSe$, $É_{1,1}$ 225°, paillettes (MeOH), F 120,5°; oxime $C_{12}H_{11}OSSeN$, paillettes (be) F 163°; DNPH $C_{18}H_{14}O_4SSeN_4$, paillettes orangées (b), F_{inst} 272,5°.

(XXII) $C_{12}H_{12}SSe$, $É_{0,75}$ 165°, huile instable, $d_4^{20°}$ 1,365°, $n_D^{20°}$ 1,648 8; picrate $C_{18}H_{15}O_7SSN_3$, paillettes rouge brique (aa), F 97°; TNF $C_{25}H_{17}O_7SSeN_3$, paillettes grenat (aa), F 167°.

(XXIII) $C_{16}H_{12}SSe$, poudre beige clair (a), F 150°.

(*) Séance du 31 mai 1976.

(1) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 824.
(2) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 111.
(3) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1978.
(4) G. Kirsch, *Thèse de Doctorat d'État* (en cours d'élaboration).
(5) Abréviations utilisées : b, benzo; e, éther de pétrole; a, alcool; aa, alcool absolu; DNPh, dinitro-2.4 phényl hydrazone; TNF, complexe avec le trinitro-2.4.7 fluorénone.

Université de Metz,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'acide acétique sur les alcynes en présence d'acides forts ou de sels mercuriques.* Note (*) de MM. **Marcel Camps** et **Jean-Pierre Montheard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'acide acétique sur les alcynes en présence d'acides forts ne conduit qu'à la formation de cétones tandis que le rôle spécifique des sels mercuriques est mis en évidence; dans ce cas il est isolé un composé mercurique qui après traitement en milieu acide fournit un ester d'énol.

Dans le but d'entreprendre la polymérisation d'esters d'énols diversement substitués la préparation de ces composés à été étudiée : deux voies sont envisageables, soit l'action d'anhydride acétique ou d'acétoxypropène sur une cétone,

$$R-CO-CH_3+CH_2=\underset{\substack{|\\ O-CO-CH_3}}{C}-CH_3 \overset{H^+}{\rightleftarrows} R-\underset{\substack{|\\ OCOCH_3}}{C}=CH_2+CH_3-CO-CH_3$$

soit l'addition d'acide carboxylique sur un alcyne en présence d'acides forts ou de sels mercuriques

$$R-C\equiv C-H+R'CO_2H \rightarrow R-\underset{\substack{|\\ OCOR'}}{C}=CH_2$$

Cette dernière méthode qui permettrait l'obtention d'esters d'énols avec des groupes esters variés a fait l'objet d'une étude en catalyse acide puis en catalyse par les sels mercuriques. Les mécanismes de ces réactions sont proposés.

A. Catalyse acide. — Le traitement d'un alcyne vrai par l'acide acétique, en excès ou en défaut et en présence de catalyseurs tels que l'acide sulfurique, perchlorique ou les mélanges de trifluorure de bore et d'acide acétique ou de tétrachlorure d'étain et d'acide acétique [qui sont équivalents à des acides forts par suite de la complexation de l'acide de Lewis avec l'acide organique (1)] ne conduit qu'à des cétones ainsi qu'à la formation d'anhydride acétique. L'étude de la réaction a été entreprise avec l'hexyne-1, l'heptyne-1 et le phénylacétylène, l'évolution des produits de la réaction étant suivie

$$R-C\equiv C-H+2\,CH_3COOH \xrightarrow{H^+} R-CO-CH_3+CH_3-CO-O-CO-CH_3$$

par chromatographie en phase gazeuse. Diverses hypothèses ont été avancées : dans le cas de l'acétate de vinyle il a été proposé la formation d'un gem-diester qui conduirait à l'acétaldehyde et à un anhydride mixte (2) :

$$CH_2=CH-OCOCH_3+R-CO_2H \xrightarrow{H^+} CH_3-CH\begin{matrix}\diagup OCOCH_3\\ \diagdown OCOCH_3\end{matrix}$$

$$\rightarrow CH_3-CHO+CH_3-CO-O-CO-R.$$

Il apparaît que le gem-diester n'est pas un intermédiaire nécessaire : le chauffage d'un ester d'énol, en milieu protoné, s'accompagne de la formation concomitante de cétone et d'anhydride.

De plus, dans toutes les additions d'acide carboxylique, à aucun moment, une trace d'ester d'énol n'a pu être décelée, le mécanisme que l'on peut proposer ne tient pas compte de la formation éventuelle de gem-diester ni même de la formation préalable d'ester d'énol

$$R-C\equiv C-H+H^+ \longrightarrow R-{}^+C=CH_2$$

$$\xrightarrow{CH_3CO_2H,} \underset{\underset{CH_3}{|}}{+O=C-OH}\!\!\overset{R-C=CH_2}{|} \rightarrow \overset{R-C=CH_2}{|}\ \underset{\underset{CH_3}{|}}{O-C=\overset{+}{O}-H}$$

$$\begin{array}{l}R-C=CH_2\\ \ \ |\\ O-C=\overset{+}{O}-H\\ \ \ \ \ \ |\\ \ \ \ \ CH_3\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}R-\overset{+}{C}-CH_3\\ \ \ \ \ |\\ \ \ \ \ O\\ \ \ \ \ |\\ \ \ \ \ C=O\\ \ \ \ \ |\\ \ \ \ \ CH_3\end{array} \rightarrow R-CO-CH_3+CH_3-CO^+$$

$$CH_3-\overset{+}{CO}+CH_3CO_2H \rightarrow H^++CH_3-CO-O-CO-CH_3$$

A l'appui de ce mécanisme on peut citer l'addition électrophile du brome sur l'acétoxy hexène-1 transformé en bromo-1 hexanone-2 ([3]) :

$$\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH_3-(CH_2)_3-C}=CH_2+B_r^+ \rightarrow CH_3-(CH_2)_3-CO-CH_2B_r+CH_3CO^+$$

B. Catalyse mercurique. — L'échec de préparation des esters d'énols par addition en milieu acide fort a conduit à réexaminer les mécanismes d'action des sels mercuriques sur les alcynes. Divers auteurs ont étudié la fixation d'acide organique en présence d'oxyde de mercure et de trifluorure de bore ou d'acétate mercurique selon Hennion et coll. ([4]), la fixation d'acide acétique sur un alcyne s'effectue avec formation d'un composé mercurique, transformé en ester d'énol après traitement en milieu acide, ce composé mercurique n'ayant été toutefois ni isolé ni caractérisé ([5]) :

$$\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{R-C}=\underset{\underset{Hg-OCOCH_3}{|}}{C}-R+CH_3CO_2H \rightarrow \underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{R-C}=CH-R+Hg(OCOCH_3)_2$$

Lemaire et Lucas ([6]) proposent l'existence d'un complexe intermédiaire en utilisant l'acétate mercurique comme catalyseur

$$R-C\equiv C-R+Hg(OCOCH_3)_2 \leftrightarrows \left[R-C=\underset{\underset{HgOCOCH_3}{|}}{C}-R\right]^+ CH_3COO^-$$

Les résultats obtenus à la suite de plusieurs essais nous ont conduits à des conclusions différentes :

(*a*) A 0,001 mole d'acétate mercurique on ajoute 0,064 mole d'acide acétique et 0,066 mole d'hexyne-1 : un précipité blanc apparaît et présente les caractéristiques suivantes :

F 96-97, absorption ultraviolette : λ_{max} 260 nm, infrarouge (solution) : 2 175 cm^{-1} ($C \equiv C$), RMN : pics à $1{,}00.10^{-6}$ ($\underline{CH_3}$), $1{,}61.10^{-6}$ ($\underline{CH_2}$), $2{,}40.10^{-6}$ ($-\underline{CH_2}-C \equiv C-$).

Ce composé est identifié au bis hexynyl-1 mercure préparé selon (7) : l'identité des points de fusion ainsi que le point de fusion du mélange, la superposition des spectres infrarouges et de RMN ainsi qu'une microanalyse satisfaisante confirment la structure de l'intermédiaire.

(*b*) A 0,002 mole de bis hexynyl-1 mercure on ajoute 0,0016 mole d'acide acétique et 0,0015 mole d'hexyne-1, après chauffage prolongé à 60°C il se forme de l'α acétoxy hexène-1 à côté de 12 % d'hexanone-2.

Compte tenu de ces observations le mécanisme d'action de l'acide acétique sur l'hexyne-1 peut être le suivant :

$$Hg(OCOCH_3)_2 + CH_3-(CH_2)_3-C \equiv C-H$$

$$\rightarrow [CH_3(CH_2)_3-C \equiv C-]_2 Hg + 2 CH_3COOH$$

Le dosage volumétrique de l'acide est conforme à l'équation ci-dessous tandis que l'addition d'acide acétique qui joue le rôle de réactif et de catalyseur acide s'effectue sur la triple liaison

$$[CH_3-(CH_2)_3-C \equiv C]_2 Hg + CH_3CO_2H + H^+$$

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_3-\underset{\underset{\underset{\underset{\textstyle CH_3}{|}}{\textstyle C=O}}{|}}{\underset{\textstyle {}^+O-H}{|}}{C}=C-Hg-C \equiv C-(CH_2)_3-CH_3$$

$$\rightleftarrows CH_3(CH_2)_3-\underset{\underset{\textstyle OCOCH_3}{|}}{\overset{+}{C}}-CH_2-Hg-C \equiv C-(CH_2)_3-CH_3$$

$$CH_3-(CH_2)_3-\underset{\underset{\textstyle OCOCH_3}{|}}{C}=CH_2 + CH_3-(CH_2)_3-C \equiv C-Hg^+$$

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_3-C \equiv C-Hg^+ + CH_3(CH_2)_3-C \equiv C-H$$

$$\rightarrow \text{Bis hexynyl-1 mercure} + H^+$$

Ce mécanisme illustre le rôle spécifique du mercure : alors qu'il est nécessaire d'utiliser en l'absence de catalyseurs mercuriques un acide fort pour la protonation de la triple liaison, la présence du mercure rend la triple liaison plus nucléophile et la protonation est rendue possible en présence d'acide faible.

En conclusion, cette étude de l'acétoxylation des alcynes a montré pourquoi en milieu acide fort il n'y avait pas formation d'ester d'énol alors que le rôle spécifique des catalyseurs mercuriques a été mis en évidence par la caractérisation d'un intermédiaire, le bis hexynyl-1 mercure, qui en milieu acide conduit à l'ester d'énol.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) (*a*) R. S. Satchell et D. P. N. Satchell, *Proc. chem. Soc.*, 11, 1964, p. 362; (*b*) J. Guenzet, M. Camps et A. Toumi, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1211.

(2) R. L. Adelman, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 1057.

(3) D. J. Gram et G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1959, p. 341.

(4) G. F. Hennion, J. A. Nieuwland et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, (*a*) 56, 1934, p. 1130; (*b*) 56, 1934, p. 1384; (*c*) 56, 1934, p. 1786; (*d*) 56, 1934, p. 1802; (*e*) 57, 1935, p. 2006; (*f*) 58, 1936, p. 80;

(5) G. F. Hennion, R. R. Vogt et J. A. Nieuwland, 1, 1936, p. 159.

(6) H. Lemaire et H. J. Lucas, *J. Org Chem.*, 18, 1954, p. 939.

(7) T. H. Vaughn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1933, p. 3453.

Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. Sciences,
23, *rue Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de quelques nouveaux monomères mésomorphes, optiquement actifs.* Note (*) de MM. **Leszek Strzelecki**, **Patrick Keller**, **Lionel Liébert** et Mme **Hélène Guyot**, présentée par M. Georges Champetier.

Quelques nouveaux monomères mésomorphes, optiquement actifs de formule générale

$$CH_2{=}CH{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{X}{C}{-}CO{-}O{-}Y^*$$

ont été préparés. Leurs propriétés mésomorphes ont été étudiées.

Nos récentes recherches sur la synthèse de cristaux liquides optiquement actifs [(1) à (4)] nous ont permis de démontrer pour la première fois expérimentalement que, dans les cristaux liquides, peuvent exister des phases smectiques C et H chirales (C* et H*) possédant des propriétés ferroélectriques [(1), (5)].

Les composés étudiés [(1) à (5)] étaient des bases de Schiff de formule générale suivante

$$C_nH_{2n+1}O{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{X}{C}{-}CO{-}O{-}Y^*$$

1

la partie Y* possédant le carbone asymétrique.

D'autre part, dans notre étude concernant la synthèse et la polymérisation de monomères mésomorphes, nous avons dernièrement (6) constaté l'existence d'une phase smectique dans la série homologue des *p*-acryloyloxybenzylidène *p'*-aminoalkylcinnamates **2** :

$$CH_2{=}CH{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}CO{-}O{-}C_nH_{2n+1}$$

2

En se basant sur les résultats obtenus, nous avons étudié la synthèse de quelques monomères acryliques de formule générale suivante :

$$CH_2{=}CH{-}CO{-}O{-}C_6H_4{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}CH{=}\underset{X}{C}{-}CO{-}O{-}Y^*$$

3

où

$$3a: \quad X = H; \quad Y = -\overset{*}{C}H(CH_3)-CO-O-CH_3$$

$$3b: \quad X = H; \quad Y = -\overset{*}{C}H(CH_3)-(CH_2)_5-CH_3$$

$$3c: \quad X = H; \quad Y = -CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$$

$$3d: \quad X = H; \quad Y = -CH_2-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_3$$

$$3e: \quad X = -CH_3; \quad Y = -CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$$

$$3f: \quad X = -C \equiv N; \quad Y = -CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$$

En faisant la synthèse de ces produits, inconnus jusqu'à présent, nous avons voulu contrôler la possibilité d'existence dans certains d'eux d'une phase smectique C* avec des propriétés ferroélectriques.

L'étude optique et l'analyse thermique différentielle concernant les températures de transitions des composés **3**, nous ont montré l'existence de la phase smectique A dans les composés **3** *a*, **3** *c*, **3** *d* et **3** *e*, une phase smectique A monotropique dans le composé **3** *b*, et la phase cholestérique dans les composés **3** *c*, **3** *d* et **3** *e*. Le produit **3** *f* n'est pas mésomorphe. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau ci-contre.

Aucun des six produits étudiés ne présente de phase smectique C*. Le groupe acryloyloxy est sans doute trop court pour induire la formation de la phase smectique C* dans ce type de cristaux liquides.

Nous avons déjà observé (4) que la phase smectique C* n'existait pas dans les composés **1** quand $n \leqslant 4$ et même pour $n = 5$ et 6 dans le cas de la présence du deuxième substituant latéral (X) dans la molécule.

Les composés **3** ont été synthétisés par l'action de l'acrylate de *p*-formylphényle (8) sur les anilines *p*-substituées (4) dans l'éthanol absolu en présence d'acide acétique comme catalyseur. Tous les composés **3** ont été purifiés par cristallisation répétées dans l'éthanol absolu.

TABLEAU

$CH_2=CH-CO-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-R$

3

	R	K	–	S_A	–	N*	–	I
		Températures des transitions °C						
a	$-CH=CH-CO-O-\overset{*}{C}H(CH_3)-CO-O-CH_3$	●	86	●		–	126	●
b	$-CH=CH-CO-O-\overset{*}{C}H(CH_3)-(CH_2)_5CH_3$	●	65	(●	61)	–		●
c	$-CH=CH-CO-O-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$ ...	●	50	●	106	●	124	●
d	$-CH=CH-CO-O-CH_2-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_3$	●	90	●	133	●	159	●
e	$-CH=C(CH_3)-CO-O-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$	●	57	●	60	● (7)	98	●
f	$-CH=C(C{\equiv}N)-CO-O-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$	●	119	–		–		●

K, cristal; S_A, smectique A; N*, cholestérique; I, isotrope.

Le produit **3** *c* a fait l'objet d'une étude approfondie de polymérisation. Les résultats en seront publiés très prochainement.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) R. B. Meyer, L. Liébert, L. Strzelecki et P. Keller, *J. Phys. Lett.*, 36, 1975, p. L-69.

(2) J. P. Berthault et P. Keller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 135.

(3) P. Keller, S. Juge, L. Liébert et L. Strzelecki, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 639.

(4) P. Keller, L. Liébert et L. Strzelecki, *J. Phys.* (sous presse).

(5) P. Pieranski, E. Guyon et P. Keller, *J. Phys.*, 36, 1975, p. 1005.

(6) L. Strzelecki, L. Liébert et P. Keller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2750.

(7) Dans le produit **3** *e* on observe à la température de 97,9°C l'apparition d'une phase bleue. *Voir* D. Coates, K. J. Harrison et G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 22, 1973, p. 99.

(8) L. Strzelecki et L. Liébert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 597.

Laboratoire de Physique des Solides
associé au C.N.R.S.,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 510,
91405 *Orsay*
et
Laboratoire de Chimie macromoléculaire
sous rayonnement,
C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'alcoylation de l'énolate de sodium dérivé de la 2-carbométhoxy cyclohexanone dans le DMSO en présence et en absence de coordinats macrocycliques.* Note (*) de M. **Gérard Née** et M[lle] **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'examen des effets d'une part de coordinats macrocycliques, et d'autre part de $NaClO_4$, sur le rapport de C et O alcoylation montre que l'énolate de la carbométhoxy cyclohexanone réagit avec IC_2H_5 essentiellement sous forme d'anion libre et sur $TsOC_2H_5$ à la fois sous forme d'ion libre et de paire d'ions.

Lors de l'étude d'effet de solvant sur la cyclisation de Dieckmann nous avons montré que le β-cétoester (I) dans un mélange de DMSO (90% molaire) et de CH_3OH (10% molaire) est totalement transformé par un léger excès (~ 30%) de CH_3ONa en énolate correspondant (II). Nous avons montré en outre que dans ces conditions l'énolate (II), sous l'action de IR en excès, conduit au composé C-alcoylé (III) avec un rendement de 100% pour R = CH_3 et d'environ 95% pour R = C_2H_5 et n-C_3H_7 (1). En poursuivant cette étude nous avons constaté que dans ces mêmes conditions le composé monométhylé (IV) est transformé en diméthylé (V) (*cis+trans*) avec 98% de rendement.

Ces résultats nous ont amenés à la question de savoir sous quelle forme l'énolate (II) réagit avec IR dans les conditions que nous avons adoptées. Il est bien connu, en effet, que selon les conditions les énolates, comme d'ailleurs tous les réactifs anioniques, peuvent réagir avec les agents alcoylants soit sous forme d'anion séparé du cation (E^-), soit sous forme de paire d'ions (E^-, M^+) [(2) (3)] :

$$E^-, M^+ \rightleftarrows E^- + M^+.$$

La réactivité de ces deux espèces en équilibre n'est pas la même. Il a été constaté notamment par divers auteurs que pour un même agent alcoylant l'orientation vers la C ou la O-alcoylation d'un énolate varie suivant qu'il se trouve sous forme d'anion libre ou associé au cation :

Généralement, lorsque l'énolate se trouve sous forme de paire d'ions (E^-, M^+), c'est la C–alcoylation qui est dominante, alors que la O-alcoylation peut devenir importante lorsque l'anion énolate est dissocié du cation [(2), (7)]. Bien que la réactivité nucléophile d'un énolate lorsqu'il est sous forme d'ion libre soit généralement plus grande que lorsqu'il est engagé dans une paire d'ions ($k_{E^-} > k_{E^-M^+}$) [(2), (5), (6)], les réactions d'alcoylation s'effectuent souvent compétitivement avec ces deux espèces nucléophiles [(3), (5)]. Une méthode qualitative relativement simple mise en valeur par Kurts et Beletskaya [(5), (6)] permet de déterminer s'il existe ou non une compétition lors de l'alcoylation d'un énolate entre

TABLEAU I

Complexants A ou B	Nombre d'équivalents molaires	% C (*)	% O (*)	C/O	Temps de réaction (mn)
Sans complexants		94	6	15,7	10
A	1 3	93	7	13,3	10
B	1 3	90	10	9	
$NaClO_4$ 1,35 $M.l^{-1}$		94	6	15,7	40

(*) Le rendement global en C + O est voisin de 100 %.
[I] = 0,15 $M.l^{-1}$; [CH_3ONa] = 0,20 $M.l^{-1}$; [IC_2H_5] = 2 $M.l^{-1}$.T° = 25°

les anions libres et les paires d'ions. Elle consiste à examiner les effets sur le rapport des rendements en produits C-alcoylé et O-alcoylé (rapport C/O) provoqués par des coordinats macrocycliques d'une part, et par des sels dont le cation est identique à celui de l'énolate, d'autre part [(4), (5), (6)]. Les coordinats macrocycliques (éthers couronnes, cryptands) qui complexent les cations sont susceptibles d'exalter la dissociation ionique des énolates [(8), (9)] ce qui doit accélérer la réaction globale et favoriser en même temps la O-alcoylation (diminution du rapport C/O). Par contre, l'adjonction d'un sel fortement

TABLEAU II

Complexant A Nombre d'équivalents molaires	% C (*)	% O (*)	C/O	Temps de réaction (mn)
0	94	6	15,7	85
1	93	7	13,30	60
5				40
8				30
$NaClO_4$ 1,35 $M.l^{-1}$	94	6	15,7	370

(*) Le rendement global en C + O est voisin de 100 %.
[I] = 0,15 $M.l^{-1}$; [CH_3ONa] = 0,20 $M.l^{-1}$; [IC_2H_5] = 0,3 $M.l^{-1}$.T° = 25°

dissociable dans le milieu réactionnel et dont le cation est le même que celui de l'énolate rétrograde obligatoirement la dissociation ionique de celui-ci (déplacement à gauche de l'équilibre $E^- M^+ \rightleftarrows E^- + M^+$) et provoque ainsi un ralentissement de la réaction globale en défavorisant en même temps la O-alcoylation (augmentation du rapport C/O). Si après addition soit de coordinats macrocycliques, soit de sels le rapport C/O reste constant cela signifie que lors de l'alcoylation de l'énolate il n'existe pas de compétition entre E^- et E^-, M^+, c'est-à-dire qu'une des deux espèces nucléophiles (généralement l'anion E^-) réagit beaucoup plus vite que l'autre.

Nous avons eu recours à cette méthode dans l'étude de l'éthylation de l'énolate (II) dans le DMSO par deux agents alcoylants, l'iodure et le tosylate d'éthyle, ceci afin d'examiner l'influence de la nature du groupe partant sur le mécanisme d'alcoylation. Pour ce faire nous avons utilisé comme coordinats l'éther couronne (A) et le cryptand (B) et comme sel le perchlorate de sodium :

(A) (B) [2,2,1]

Les résultats consignés dans le tableau I se rapportent aux conditions réactionnelles telles que nous les avons appliquées à l'étude d'alcoylation des composés (I) et (IV) résultant de la cyclisation de Dieckmann (grand excès de IC_2H_5) ([1]). Ayant vérifié par la suite que le rapport C/O n'est pas affecté par une diminution de la concentration en IC_2H_5 nous avons poursuivi cette étude en n'utilisant qu'un faible excès d'agent alcoylant, ceci afin de ralentir la réaction globale ce qui permet d'apprécier l'effet de coordinat et de $NaClO_4$ sur sa vitesse. Les résultats obtenus dans ces conditions avec IC_2H_5 et $TsOC_2H_5$ sont consignés respectivement dans les tableaux II et III.

TABLEAU III

Complexant A Nombre d'équivalents molaires	% C (*)	% O (*)	C/O	Temps de réaction (h)
0	55	45	1,22	~ 24 (lignes 0 à 5)
1	49	51	0,96	
3	42	58	0,74	
5	41	59	0,70	
$NaClO_4$ 1,35 $M.l^{-1}$	75	25	3	~ 31

(*) Le rendement global en C + O est voisin de 80 %.
[I] = 0,15 $M.l^{-1}$; [CH_3ONa] = 0,20 $M.l^{-1}$; [tosylate d'éthyle] = 0,30 $M.l^{-1}$ T° = 25°.

Les résultats des tableaux I et II montrent que l'énolate (II), bien que son degré de dissociation ionique dans le DMSO soit très faible ([10]), réagit dans les conditions adoptées avec IC_2H_5 essentiellement sous forme d'anion libre. En effet, on constate un ralentissement très net de la réaction en présence de $NaClO_4$, mais pas de variation de rapport C/O. Quant aux coordinats macrocycliques leur effet tant sur la vitesse globale de la réaction que sur le rapport C/O est peu significatif. Il semble en tout cas que l'ionisation de l'énolate (I) n'est que très faiblement exaltée par les coordinats macrocycliques. Cet aspect des résultats mérite une étude cinétique approfondie ([12]).

Au contraire les résultats du tableau III indiquent que lors de l'alcoylation par $TsOC_2H_5$ dans les mêmes conditions que précédemment l'énolate (II) réagit à la fois sous deux formes (E^- et E^-, M^+) puisque le rapport C/O augmente considérablement en présence de $NaClO_4$ et, en revanche, il diminue un peu en présence du coordinat cyclique. En outre, il faut noter que la réaction globale dans les mêmes conditions de concentration et de température que pour IC_2H_5 (tableau II) est beaucoup plus lente avec $TsOC_2H_5$ qu'avec IC_2H_5. Un ralentissement semblable a été déjà constaté par divers auteurs dans le cas de l'alcoylation des énolates dérivés des esters β-cétoniques acycliques [([5]), ([11])].

En conclusion, les résultats de la présente étude montrent que le mécanisme d'alcoylation par $TsOC_2H_5$ est nettement différent de celui par IC_2H_5.

Toutes les réactions ont été effectuées dans un mélange 90% molaire de DMSO 10% molaire de CH_3OH. Les vitesses globales ont été évaluées par disparition de la basicité du milieu; quant aux rapports C/O alcoylation ils furent déterminés en CPG : colonne SE 30 5% 2 m 130°C.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) G. Née et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1145.
(2) I. Forsblad, *Arkiv Kemi*, 15, 1960, p. 403.
(3) F. Guibe et G. Bram, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 933.
(4) G. Bram, F. Guibe et M. F. Mollet, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2951.
(5) A. L. Kurts, A. Macias, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4759 et 4776.
(6) A. L. Kurts, S. M. Sakembaeva, I. P. Beletskaya et O. A. Reutov, *Zh. Org. Khim*, 9, 1973, p. 1553.
(7) N. Kornblum et A. P. Lurie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2705.
(8) C. J. Pedersen et H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 11, 1972, p. 16.
(9) G. W. Gokel et H. D. Durst, *Synthesis*, 1975, p. 168.
(10) S. J. Rhoads et R. W. Holder, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 5443.
(11) P. Sarthou, F. Guibe et G. Bram, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1974, p. 377.
(12) Une étude préliminaire de l'alcoylation par IC_2H_5 de l'énolate de 2-benzoylcyclohexanone dans les mêmes conditions montre que dans ce cas aussi l'entité réagissante principale est l'anion libre.

Groupe de Recherche n° 12 du C.N.R.S.,
2 *à* 8, *rue Henri-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Glycosylation directe du noyau indolique par un désoxy-2 ribose.*

Note (*) de M. **Tam Huynh Dinh**, M[lle] **Marie-José Bayard** et M. **Jean Igolen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les (désoxy-2′ α et β-D-érythropentofurannosyl)-1 indoles sont obtenus par alcoylation directe de l'indolyl sodium avec le chloro-1 désoxy-2 di.O.*p*.toluyl-3,5 α-D-érythropentofurannose.

Il n'existe actuellement aucune méthode directe qui permette d'introduire un sucre sur l'azote indolique ([11]). Tous les glycosyl indoles connus à ce jour sont préparés en trois étapes à partir de l'indole : réduction de l'indole en indoline, glycosylation de l'indoline et aromatisation de la glycosyl indoline en glycosyl indole. C'est ainsi qu'ont été préparés le β-D-glucopyrannosyl-1 indole ([1]), le β-ribopyrannosyl-1 indole ([2]) et le β-D-ribofurannosyl-1 indole [([2]), ([3])].

TolO — O — Cl — TolO

1

N — TolO — O — TolO

2

N — HO — O — HO

3

Il est bien évident que cette voie indirecte de glycosylation présente plusieurs inconvénients : rendement global faible, et glycosylation de composés indoliques complexes (alcaloïdes indoliques) pratiquement impossible.

Notre intérêt sur les nucléosides nous a conduits à chercher une synthèse directe de glycosyl-1 indoles.

Il est bien connu que l'action d'un halogénure d'alcoyle sur l'indole sodé donne le composé alcoylé sur l'azote 1 et sur le carbone 3 dans des proportions différentes suivant la nature du solvant ([4]). Nous avons appliqué cette réaction au chloro-1 désoxy-2 di.O.*p*.toluyl-3,5-D-érythropentofurannose **1**, composé qui présente l'avantage d'être cristallisé et stable ([5]).

Par réaction de **1** avec l'indolyl-sodium dans l'ammoniac liquide on obtient après chromatographie sur colonne de silice : 40 % d'indole n'ayant pas réagi et 12 % d'un mélange d'anomères de (désoxy-2′ di.O.*p*.toluyl-3′,5′-D-érythropentofurannosyl)-1 indoles ([6]) **2**. Ces anomères sont séparés par chromatographie sur « Sephadex » G-10 (β/α = 10).

2 β : R_f 0,55 (CH_2Cl_2).*m/e* 469 ($M^{+\cdot}$); 119 (Tol); 117 (BH). RMN ([7]) ($CDCl_3$) : δ 2,40 (s, 6, 2 CH_3); 2,70 (m, 2, $H_{2'}$ et $H_{2''}$); 4,50 (m, 3, $H_{4'}$, $H_{5'}$ et $H_{5''}$); 5,70 (m, 1, $H_{1'}$); 6,40 (m, 2, H_3 et $H_{3'}$); 7,10 (m, 7, 4 H en para du toluyl, H aromat. et H_2); 7,50 (m, 2, H aromat.); 7,90 (m, 4, H en ortho du toluyl).

2 α : R_f 0,41 (CH_2Cl_2).*m/e* 469 ($M^{+\cdot}$); 119 (Tol); 117 (BH). RMN ($CDCl_3$) : δ 2,40 (s, 6, 2 CH_3); 2,90 (m, 2, $H_{2'}$ et $H_{2''}$); 4,65 (m, 3, $H_{4'}$, $H_{5'}$ et $H_{5''}$); 5,50 (m, 1, $H_{1'}$); 6,50

(m, 1, $H_{3'}$); 7,10 (m, 6, H en para du toluyl, H_2 et H_3); 7,53 (m, 3, H aromat.); 7,90 (m, 5, H en ortho du toluyl et H aromat.).

Ces N-nucléosides sont débenzoylés avec le méthanol ammoniacal à la température ambiante pendant 24 h pour donner :

3 β : F 95-98°. R_f 0,38 ($CHCl_3-EtOH$, 9/1). $(\alpha)_D = -86°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}25$). λ_{max} (EtOH) 299 nm (ε 5 200). *m/e* 233 (16%) $M^{\ddagger}$; 202 (4%) M−31; 184 (1%) B+68; 173 (2%); 144 (2%) B+28; 131 (1%) B+15; 117 (100%) BH. RMN ($CDCl_3$) δ 2,40 (m, 2, $H_{2'}$ et $H_{2''}$); 3,60 (d, 2, $H_{5'}$ et $H_{5''}$); 3,80 (m, 1, $H_{4'}$); 4,80 (m, 1, H_3'); 6,30 (pseudo t, 1, $H_{1'}$); 6,40 (d, 1, H_3); 7,00 et 7,40 (m, 5, H_2 et H aromat.).

3 α : F 85-88°. R_f 0,30 ($CHCl_3-EtOH$, 9/1). λ_{max} (EtOH) 299 nm (ε 4 500). $(\alpha)_D = +66°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}04$). *m/e* 233 (15%) $M^{\ddagger}$; 202 (2%) M−31; 184 (1%) B+68; 173 (2%); 144 (1%) B+28; 131 (3%) B+15; 117 (100%) BH. RMN ($CDCl_3$) δ 2,60 (m, 2, $H_{2'}$ et $H_{2''}$); 3,70 (d, 2, $H_{5'}$ et $H_{5''}$); 4,00 (m, 1, $H_{4'}$); 4,80 (m, 1, $H_{3'}$) 6,20 (dd, 1, $H_{1'}$); 6,30 (d, 1, H_3); 7,00 et 7,40 (m, 5, H_2 et H aromat.).

Le site de glycosylation est déterminé sans ambiguïté par l'étude des spectres de masse qui donnent pour **3** α et **3** β l'ion prédominant à BH (117) ([8]) alors que l'ion B+28 (144) est très faible (2%); ce dernier pic est majoritaire chez les C-désoxy-2' nucléosides ([9]).

Cette structure est confirmée en RMN où le proton anomérique $H_{1'}$ sort à champ faible vers $6{,}20.10^{-6}$, comme dans le β-D-ribofuranosyl-1 indole ([3]) ($6{,}02.10^{-6}$).

La détermination de la configuration est aussi basée sur les spectres de RMN ([10]) : l'anomère **3** α présente pour $H_{1'}$ un doublet de doublet : $J_{1'-2''} = 4$ Hz, $J_{1'-2'} = 6$ Hz avec une largeur de pic de 11 Hz alors que l'anomère **3** β présente pour le même proton un pseudo triplet : $J_{1'-2'} = J_{1'-2''} = 6$ Hz avec une largeur de pic de 14 Hz.

Les premiers résultats de cette glycosylation directe de l'indole sont encourageants. L'étude de cette réaction est en cours avec d'autres solvants et d'autres sucres halogénés sur des composés indoliques biologiquement actifs.

(*) Séance du 21 juin 1976.

([1]) M. N. PREOBRAZHENSKAYA et coll., *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 1960, p. 2434; *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 8383; *Zh. Obshch. Khim.*, 35, 1965, p. 893; *Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 14953 et *J. Carbohydrates. Nucleosides. Nucleotides*, 1, 1974, p. 469.

([2]) M. N. PREOBRAZHENSKAYA, M. M. VIGDORCHIK et N. N. SUVOROV, *Khim. Prir. Soedin.*, 4, 1968, p. 128 et *Chem. Abstr.*, 69, 1968, p. 6330.

([3]) E. WALTON, F. W. HOLLY et S. R. JENKINS, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 192.

([4]) J. C. POWERS, dans *Indoles*, part II, W. J. Houlihan Edit., Wiley-Interssciences, 1972, p. 127.

([5]) *Synthetic Procedure in Nucleic Acid Chemistry*, I, W. W. ZORBACH et R. S. TIPSON, Ed., Wiley, Intersciences, 1968, p. 521.

([6]) Les produits décrits ont une analyse élémentaire en accord avec la structure proposée.

([7]) Le Dr. J. Y. Lallemand (École Normale Supérieure, Paris), nous a aidés pour les spectres de RMN.

([8]) *Synthetic Procedure in Nucleic Acid Chemistry*, II, W. W. ZORBACH et R. S. TIPSON, Ed. Wiley-Intersciences, 1973, p. 145; *Basic Principles in Nucleic Acid Chemistry*, P.O.P. Tso, Ed. Academic Press, 1974, p. 209.

([9]) T. HUYNH-DINH, A. KOLB, C. GOUYETTE, J. IGOLEN et S. TRAN-DINH, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 2825.

([10]) *Synthetic Procedure in Nucleic Acid Chemistry*, II, W. W. ZORBACH et R. S. TIPSON, Ed., Wiley-Intersciences, 1973, p. 267.

([11]) Une communication privée du Dr. K. Antonakis nous signale qu'il a réussi à alcoyler directement l'ellipticine avec le tri-O-acétyl chloro-1 xylopyranose, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1001.

Laboratoire de Chimie organique,
Service de Chimie des Protéines,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des glycollécithines et des lécithines*. Note (*) de MM. **Nguyen Hoang Phuong**, **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les lécithines ont été synthétisées à partir des diglycérides du chloro-2 oxo-2 dioxaphospholanne-1.3.2 et de la triméthylamine. Cette méthode simple conduit aux lécithines anhydres avec de bons rendements. D'une façon analogue les glycollécithines ont été obtenues à partir des monoacylglycols.

Nous avons montré [(1), (2)] que par action de la triméthylamine anhydre sur les hétérocycle du dioxaphospholanne-1.3.2 (I, $n = 2$) et du dioxaphosphorinanne-1.3.2 (I, $n = 3$) on obtenait les sels internes (II).

$$A-P(=O)\langle O-(CH_2)_n-O \rangle \xrightarrow{N(CH_3)_3} A-P(=O)(O^{\ominus})-O(CH_2)_n-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$$

(I) (II)

Dans cette Note, nous décrivons la préparation des lécithines

$$A = ROCOCH_2CHO\,(COR')\,CH_2O$$

et celle des glycollécithines

$$A = ROCOCH_2CH^2O$$

composés d'intérêt biologique difficilement accessibles jusqu'ici.

(III) : RCOO, R'COO, –O–P(=O)(O⊖)–O–CH₂CH₂N⊕(CH₃)₃

(IV) : RCOO, R'COO, –O–P(=O)(O⊖)–OCH₂CH₂N⊕(CH₃)₃

(VI) RCOO / R'COO / OH + Cl–P(=O)(–O–)₂ cycle (V) —base→ (VII) + N(CH₃)₃ ⟶ (III)

(VIII) RCOO / R'COO –OH + Cl P(=O)(–O–)₂ cycle —base→ (IX) + N(CH₃)₃ ⟶ (IV)

A. Lécithines. — De nombreuses méthodes de synthèse des lécithines ont été décrites (3). Jusqu'ici toutes les méthodes proposées comportent de nombreuses étapes; elles font appel à des réactifs coûteux et conduisent à des rendements médiocres.

La méthode que nous proposons comporte 2 étapes et permet d'obtenir les α-lécithines (III) et les β-lécithines (IV) avec de bons rendements.

Le chloro-2 oxo-2 dioxaphospholanne-1.3.2 (V), par suite de sa très grande réactivité due à la tension du cycle ([4]), réagit facilement avec les diacylglycérols (VI) et (VIII) dans le benzène et en présence de triéthylamine comme accepteur d'acide chlorhydrique. Après élimination du chlorhydrate de triéthylamine par filtration, on chasse le benzène puis purifie le résidu solide obtenu par recristallisation dans l'éther anhydre.

$RC(=O)OCH_2CH_2OH$

(X)

$RC(=O)OCH_2CH_2O-P(=O)(-O-CH_2-CH_2-O-)$

(XI)

$RC(=O)OCH_2CH_2O\,P(=O)(O^{\ominus})-O-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}Me_3$

(XII)

L'action de la triméthylamine sur les composés (VII) et (IX) s'effectue dans l'acétone anhydre, les α et β lécithines (III) et (IV) formées, peu solubles dans le milieu réactionnel, sont isolées par filtration puis purifiées par recristallisation dans le dioxanne.

Le tableau I présente les composés préparés.

TABLEAU I

R	R′	Position	(VII) ou (IX) F (°C)	(VII) ou (IX) Rdt (%)	(III) ou (IV) F (°C) (*)	(III) ou (IV) Rdt (%)
n-$C_{17}H_{35}$	n-$C_{17}H_{35}$	1-2	69	80	236	65
n-$C_{15}H_{31}$	n-$C_{15}H_{31}$	1-2	57	75	216	60
n-$C_{15}H_{31}$	n-$C_{15}H_{31}$	1-3		65	218	58
n-$C_{11}H_{23}$	n-$C_{11}H_{23}$	1-2	53	95	206	57

(*) Structure et pureté déterminées par RMN (H), CCM et analyse élémentaire.
Les rendements sont calculés à partir du diglycéride.

TABLEAU II

R	(XI) F (°C) (*)	(XI) Rdt (%)	(XII) F (°C) (**)	(XII) Rdt (%)
n-$C_{13}H_{27}$	40	95	242	85
n-$C_{17}H_{35}$	40	95	240	85

(*) Recristallisés dans le mélange « $CHCl_3$-éther de pétrole ».
(**) Recristallisés dans le mélange « $CHCl_3$-éther éthylique ».

B. Glycollécithines. — Ces composés ont été décrits par Baer ([5]) qui les obtint en 5 étapes avec des rendements modestes. Plus récemment Kozhukov et coll. ([6]) ont repris cette préparation en utilisant le sel d'argent du phényl-(chloro-2 éthyl)-phosphate et les dérivés monoacylés de l'iodhydrine du glycol.

En utilisant le même schéma de réaction que précédemment et en remplaçant les diglycérides par les dérivés monoacylés de l'éthylène glycol (X), nous avons obtenu facilement et avec de bons rendements les phospholannes (XI) puis les glycollécithines (XII) (tableau II).

En résumé, de nouvelles méthodes simples permettant d'accéder à de nombreux composés d'intérêt biologique sont décrites. Les glycollécithines deviennent des composés d'une préparation facile; par contre l'accès aux lécithines passe toujours par les diacyl glycérols dont la préparation est laborieuse.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) P. Chabrier, Nguyen Thanh Thuong et Lemaitre, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1820.

(2) Nguyen Hoang Phuong, Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1465.

(3) Van Deenen et De Haas, *Advances Lipid., Research*, Academic Press Inc., New York, 2, 1964, p. 167.

(4) Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2083.

(5) E. Baer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5533.

(6) V. I. Koshukok et coll., *Izv. Akad. S.S.S.R.*, 7, 1969, p. 1559.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine,
C.N.R.S., D.R.M.E.,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques aspects de la réactivité de l'hydrurochlorure de zirconocène.* Note (*) de MM. **Patrick Etievant, Gérard Tainturier** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie le comportement de l'hydrurochlorure de zirconocène vis-à-vis des réactions d'addition sur divers systèmes fonctionnels (C = O, COOR, C ≡ N, C = C — C = O, CO_2), et des réactions de substitution utilisant des substrats porteurs d'hydrogènes mobiles. On isole et caractérise les complexes métalliques formés et les composés résultant d'une hydrolyse ultérieure.

L'hydrure $(\eta^5-C_5H_5)_2$ ZrClH ≡ Cp_2ZrClH et symbolisé dans notre texte par (Zr)—H, a été isolé pour la première fois par Wailes ([1]), qui a mis en évidence sa propriété de s'additionner aux alcènes pour conduire au dérivé alkylé correspondant. Par la suite, Schwartz ([2]) a étendu cette étude à des systèmes insaturés carbone-carbone très variés. Ses résultats lui ont permis de préciser les aspects chimiques et stéréochimiques de la réaction. Cependant, dans tous les cas, le complexe métallique intermédiaire n'a jamais été isolé mais simplement caractérisé au sein du milieu réactionnel par analyse de son spectre RMN.

Pour notre part, nous avons étudié le comportement de (Zr)—H vis-à-vis de deux types de réactions en isolant et caractérisant les dérivés métalliques formés et, dans certains cas, les produits obtenus après hydrolyse. Toutes les manipulations ont été effectuées en utilisant la technique des tubes de Schlenck par suite de l'extrême sensibilité des divers complexes formés à l'air humide ([3]).

Nous avons tout d'abord fait agir l'hydrure (Zr)—H sur divers groupements fonctionnels selon

$$X-Y+(Zr)-H \rightarrow (Zr)\text{- -}XY-H.$$

Cette réaction, comme le montre la structure des dérivés organométalliques déterminée par analyse des spectres RMN et spectrométrie de masse, se traduit simplement par l'insertion du système X-Y dans la liaison Zr—H. Le tableau regroupe les caractéristiques des complexes isolés au départ de divers enchaînements X-Y souvent portés par un squelette ferrocénique.

Quand on fait agir, mole à mole, l'hydrure (Zr)—H et le dérivé carbonylé, il se forme sans ambiguïté le dérivé alkoxy d'addition. Dans le cas de l'acétylferrocène, la création d'un centre de chiralité au niveau du groupement alkoxy dans **1'** entraîne la diastéréotopie des ligands cyclopentadiényles portés par le zirconium. L'hydrolyse des complexes **1'** à **3'** donne l'alcool correspondant au dérivé carbonylé de départ et l'oxyde complexe Cp_2Zr (Cl)—O—(Cl) $ZrCp_2$. Si l'on traite maintenant la cétone cyclique **4**, on obtient, après hydrolyse, le seul alcool *endo*. Ce résultat apporte des renseignements sur la stéréochimie de l'addition de l'hydrure sur le carbonyle de **4**. En effet, si l'on admet que l'hydrolyse du complexe intermédiaire affecte uniquement la liaison Zr—O ([2 c]), on est conduit à admettre que le réactif attaque exclusivement la face *exo*, la moins encombrée, du carbonyle.

Le dioxyde de carbone gazeux réagit singulièrement et il ne nous a pas été possible de caractériser le complexe métallique provenant de la simple addition. En fin de réaction, et avant hydrolyse, on isole l'oxyde $(Cp_2ZrCl)_2O$ déjà signalé, et du méthanal. La formation

TABLEAU

Substrat	Complexe	RMN [4]	Masse M^+
Fc C(=O) CH_3 **1**	$Cp_2Zr(Cl)O-CH(CH_3)-Fc$ **1′**	6,16 s (5); 6,20 s (5) 4,96 q (5); 4,12 s (9) 1,45 d (3)	484
oxyde d'éthylène (H, H, H, H, O) **2**	$Cp_2Zr(Cl)O-CH_2CH_3$ **2′**	6,01 s (10); 3,85 q (2) 1,00 t (3) solvant C_6D_6	Réf. [5]
$Fc-C(=O)H$ **3**	$Cp_2Zr(Cl)O-CH_2-Fc$ **3′**	6,20 s (10); 4,76 s (2) 4,13 s (9)	
(Fe) =O **4**	(H) O-$ZrCp_2$(Cl) Fe **4′**	6,35 s (10); 4,13 4,00 m (1); 1,80 m (6)	510
CO_2 **5**	{ $H-C(=O)H$	9,67 s solvant $(CD_3)_2CO$	
	$(Cp_2ZrCl)_2O$ }	6,28 s	$M^+-C_5H_5$ 461
$CH_3C\equiv N$ **6**	$Cp_2Zr(Cl)N=C(H)CH_3$ **6′**	8,52 q (1); 6,11 s (10) 1,85 d (3)	297
$C_6H_5-C\equiv N$ **7**	$Cp_2Zr(Cl)N=C(H)C_6H_5$ **7′**	9,12 s (1); 7,42 s (5) 6,11 s (10)	359
$(C_6H_5)_2CH-C\equiv N$ **8**	$Cp_2Zr(Cl)N=C(H)CH(C_6H_5)_2$ **8′**	8,90 d (1); 7,31 s (10) 5,98 s (10); 4,53 d (1)	449
$Fc-C(=O)-OH$ **9**	$Cp_2Zr(Cl)O-C(=O)-Fc$ **9′**	6,23 s (10); 4,78 m (2) 4,41 m (2); 4,22 s (5)	484
$CH_3C_6H_4OH$ (ortho) **10**	{ $Cp_2Zr(Cl)O-C_6H_4CH_3(1,2)$	7,10 − 6,48 m (4); 6,32 s (10); 2,10 s (3)	
	$Cp_2Zr(O-C_6H_4CH_3)_2$ }	Réf. [6]	
cyclopentadiène **11**	Cp_3ZrCl + autres produits	6,05 s	

de méthanal peut s'expliquer par la décomposition spontanée du produit instable $Cp_2Zr(Cl)O-CH_2-O(Cl)ZrCp_2$ formé dans l'action du dioxyde de carbone sur un excès d'hydrure.

Les esters $FcCO_2R$ ($R = CH_3$ et C_2H_5, $Fc = C_5H_5FeC_5H_4$) et $C_6H_5CO_2C_2H_5$ nécessitent l'intervention de deux moles d'hydrure par mole d'ester pour que la réaction soit complète. Dans chaque cas, l'analyse du spectre RMN du mélange réactionnel montre qu'il renferme plusieurs dérivés du zirconium qu'il nous a été impossible de séparer. On pourrait envisager une action en deux étapes conduisant finalement à deux complexes métalliques alkoxylés.

$$(Zr)-H+R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR'\end{matrix} \rightarrow R-CH\begin{matrix}\nearrow O-(Zr)\\ \searrow OR'\end{matrix} \rightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+(Zr)-OR',$$

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}+(Zr)-H \rightarrow RCH_2-O-(Zr).$$

L'hydrolyse du milieu réactionnel permet d'isoler l'alcool RCH_2OH; l'autre alcool R'OH, qui doit se former simultanément n'a pas été mis en évidence jusqu'à présent.

Les nitriles **6** à **8** donnent, dans chaque cas, un complexe métallique unique, fortement coloré, dans lequel l'atome de zirconium est toujours lié à l'atome d'azote. Le spectre RMN obtenu est caractéristique et exclut la possibilité d'un mélange. Toutefois, il ne nous est pas possible, pour l'instant, de préciser la stéréochimie autour de la liaison C=N.

Puisque Cp_2ZrClH réduit séparément les doubles liaisons carbone-carbone et les groupements carbonyle, nous avons voulu étudier son mode d'action sur des composés qui présentent simultanément ces deux fonctions dans leur molécule. Si l'on fait réagir mole à mole l'hydrure et la chalcone $FcCOCH = CH-CH_3$, le brut réactionnel présente un spectre RMN extrêmement complexe et non significatif. Cependant, après hydrolyse et chromatographie, on isole deux composés :

$$FcCOCH_2CH_2CH_3\,(4\,\%) \qquad \text{et} \qquad FcCH = CH-CHOH-CH_3\,(96\,\%).$$

Le produit minoritaire peut provenir d'une simple addition sur le système conjugué. Quant au produit majoritaire, sa formation pourrait s'expliquer en envisageant un réarrangement du type allylique, soit du complexe métallique, soit de l'alcool éthylénique formé après hydrolyse. Nos résultats actuels ne nous permettent pas de conclure, cependant, ils montrent pour la chalcone utilisée, que l'attaque du réactif (Zr)−H est sélective et s'exerce de façon très prépondérante au niveau du carbonyle. Le réarrangement observé semble être lié à la stabilité particulière des ions α-ferrocénylcarbéniums ([7]).

Le deuxième type de réaction que nous avons abordé consiste à faire réagir l'hydrurochlorure de zirconocène sur des composés porteurs d'hydrogènes mobiles selon

$$(Zr)-H+AH \rightarrow H_2+(Zr)-A.$$

Nous pensions que les liaisons Zr−H et Zr−Cl auraient une réactivité suffisamment différente pour nous permettre de préparer sélectivement les dérivés monosubstitués qui sont difficiles à obtenir par action d'un lithien sur le dérivé dichloré Cp_2ZrCl_2. Malheureusement, seuls les acides carboxyliques conduisent à un complexe unique qui répond à la

structure **9'**, provenant de la substitution de l'hydrogène de l'hydrure. Le cyclopentadiène **11** donne bien Cp_3ZrCl mais aussi d'autres composés qui n'ont pas été identifiés, et l'ortho-crésol conduit à un mélange des dérivés mono et disubstitués.

Nous étudions, maintenant, la réactivité des enchaînements (Zr)−X (X étant un atome *a priori* quelconque) obtenus par les voies signalées, vis-à-vis des réactions d'insertion et de divers réactifs chimiques.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) P. C. Wailes et H. Weigold, *J. Organometal. Chem.*, 24, 1970, p. 405.

(2) (*a*) D. W. Hart et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 8115; (*b*) C. A. Bertelo et J. Schwartz, *Ibid.*, 97, 1975, p. 228; (*c*) W. Hart, T. F. Blackburn et J. Schwartz, *ibid.*, 97, 1975, p. 679 et 3851; (*d*) T. F. Blackburn, J. A. Labinger et J. Schwartz, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3041; (*e*) A. Bertelo et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 262.

(3) L'Institut de Chimie Organique (T.N.O.) de Utrecht a bien voulu accepter d'initier l'un d'entre nous à ces techniques.

(4) δ en parties par million; s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, intensité entre parenthèses; référence interne = TMS; solvant $CDCl_3$ sauf indication spéciale.

(5) D. R. Gray et C. H. Brubacker, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 2143.

(6) K. Andra et E. Hille, *Z. Naturforsch.*, 24 *b*, 1969, p. 169.

(7) T. D. Turbitt et W. E. Watts, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1974, p. 185.

Laboratoire des Organométalliques
et de Polarographie organique
associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences « Gabriel »,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur les aminoquinoléines : alkylation en milieu neutre et en milieu alcalin de l'amino-4 quinoléine : influence de l'encombrement stérique au niveau de l'azote extracyclique.* Note (*) de M. **Jean Berlot**, Mlle **Sylviane Renault** et M. **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient l'alkylation de l'amino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine, I *c*, par les bromures de benzhydryle et de trityle en milieu neutre, par les bromures de *n*-propyle et de benzyle en présence d'amidure alcalin et interprètent les résultats obtenus comparativement à ceux déjà trouvés avec les amino-4 quinoléine, I *a*, ou quinaldine, I *b*.

Nous avons précédemment étudié l'alkylation en milieu neutre (1) et en milieu alcalin (2) de l'amino-4 quinoléine et de son dérivé méthylé en 2. Dans cette Note nous envisageons les réactions identiques au départ de l'amino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine I *c*, amine dont l'azote en 4 est encombré par les groupements fixés en 3 et en 5.

I II III

a : $R_2=R_3=R_5=R_7=H$; *b* : $R_2=CH_3$, $R_3=R_5=R_7=H$; *c* : $R_2=H$, $R_3=R_5=R_7=CH_3$

L'alkylation de l'amine I *c* est effectuée, mole à mole, dans l'acétone ou le toluène avec les bromures de benzhydryle ou de trityle. Ce dernier ne réagit pas. Le premier conduit à un mélange, évalué par pesée des composés séparés par chromatographie préparative sur plaque, de 0,33 mole de benzhydrylamino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine, III *c*, $R = CH(C_6H_5)_2$, $R_1 = H$ et de 0,41 mole de bromure d'amino-4 benzhydryl-1 triméthyl-3.5.7 quinoléinium, II *c*, $R = CH(C_6H_5)_2$. Le rapport en mole III *c*/II *c* est 44/56 alors que dans les mêmes conditions avec les amines I *a* et I *b*, le rapport est III *a*/II *a* = 64/36 et III *b*/II *b* = 100/0. Rappelons que le bromure de trityle conduit aux amines secondaires III *a* et III *b*, $R = CH(C_6H_5)_2$ et $R_1 = H$ (1). Ainsi la présence sur l'amino-4 quinoléine de deux CH_3 en 3 et 5 empêche une alkylation par le bromure de trityle et avec le bromure de benzhydryle entraîne une augmentation de la N—1 alkylation aux dépends de la N—4 alkylation sans toutefois que la variation soit comparable à celle exercée par un seul CH_3 en 2 qui fait disparaître la N—1 substitution de I *b*.

La réactivité des amino-4 quinoléines en milieu neutre est cinétiquement contrôlée (3) et est influencée par un facteur électronique (conjugaison du doublet de l'azote en 4 avec le noyau qui augmente la densité électronique en N—1) et par des facteurs stériques : encombrement respectif des azotes en 1 et 4, volume du carbure halogéné antagoniste (1).

Ces résultats s'interprètent ainsi : l'attaque en N—1 par le bromure de benzhydryle, dérivé halogéné volumineux, bien que facilitée par l'effet électronique, conduit à un état de transition rendu instable par la forte contrainte stérique exercée déjà par un CH_3 en 2

et par l'hydrogène en 8 du fait qu'elle a lieu dans le plan du noyau. Au contraire la substitution en N−4, défavorisée par l'effet électronique, engendre un état de transition dont la contrainte stérique provoquée par les deux méthyles en 3 et en 5 est moindre que dans le cas précédent puisqu'elle se fait obliquement par rapport au plan de la molécule. La réaction du bromure de trityle avec I *c* n'a pas lieu, les deux états de transition étant trop destabilisés par contrainte stérique.

Nous avons montré qu'en présence d'un amidure alcalin (1 mole) dans l'ammoniac, l'alkylation d'une amino-4 quinoléine primaire (1 mole) par un carbure halogéné (1 mole) conduit à une amine secondaire ou parfois tertiaire du type III ([2]). Nous avons repris ces expériences avec l'amine I *c* et les bromures de *n*-propyle et de benzyle. Les quantités d'amines secondaire et tertiaire obtenues en mole sont indiquées comparativement à celles trouvées avec les amines I *a* et I *b* :

III *a*, $R = C_3H_7-n$, $R_1 = H$: 0,56; III *a*, $R = R_1 = C_3H_7-n$: traces.
III *b*, $R = C_3H_7-n$, $R_1 = H$: 0,5 ; III *b*, $R = R_1 = C_3H_7-n$: 0,08.
III *c*, $R = C_3H_7-n$, $R_1 = H$: 0,52; III *c*, $R = R_1 = C_3H_7-n$: 0.
III *a*, $R = C_6H_5CH_2$, $R_1 = H$: 0,04; III *a*, $R = R_1 = C_6H_5CH_2$: 0,41.
III *b*, $R = C_6H_5CH_2$, $R_1 = H$: 0,01; III *b*, $R = R_1 = C_6H_5CH_2$: 0,36.
III *c*, $R = C_6H_5CH_2$, $R_1 = H$: 0,41; III *c*, $R = R_1 = C_6H_5CH_2$: 0,03.
$R = C_6H_5CH_2$. $R_1 = H$: 0,44; $R = R_1 = C_6H_5CH_2$: 0,11 ([6]).

Avec l'amine I *c*, nous n'avons pu caractériser un dérivé N−1 alkylé du type II ou la quinolone IV, $R = C_3H_7-n$ ou $C_6H_5CH_2$, qui en dérive et est susceptible de se former par hydrolyse alcaline en cours d'opération.

L'alkylation de I *c* par le bromure de propyle conduit à un résultat identique à ceux obtenus avec I *a* et I *b*. On ne caractérise cependant pas d'amine tertiaire.

En opposant le bromure de benzyle à I *c*, l'amine tertiaire est isolée en faible quantité, contrairement à ce qui est observé avec I *a* et I *b*. Nous avons exposé ([2]) les raisons pour lesquelles l'amine tertiaire résulte de l'alkylation de l'anion secondaire formé dans l'équation (Q représente le noyau quinoléinique-4) :

$$Q-NH^{\ominus}+Q-NHCH_2C_6H_5 \leftrightarrows Q-NH_2+Q-\overset{\ominus}{N}CH_2C_6H_5.$$

L'état de transition qui, à partir de l'anion secondaire dérivé de III *c*, $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = H$, conduit à l'amine tertiaire est destabilisé par un encombrement stérique supérieur à celui de l'état de transition correspondant à l'anion primaire dérivé de III *c* : l'alkylation se fait alors essentiellement sur ce dernier.

IV V VI

L'absence de dérivé N – 1 alkylé du type II ou IV pouvant se former au départ de l'anion VI dont l'azote négatif est moins encombré que celui de l'anion mésomère V s'explique par la moindre stabilisation de l'état de transition correspondant due à la disparition partielle du caractère aromatique.

Description des composés obtenus [7]. — Méthyl-3 (triméthyl-3.5.7 phényl) amino-2 fumarate ou maléate d'éthyle ($C_{17}H_{23}NO_4$). $E_{0,6}$ 152°, Rdt 89 %.

Éthoxycarbonyl-2 hydroxy-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine ($C_{15}H_{17}NO_3$, H_2O). F 179° (anhydre) (méthanol), Rdt 82 %.

Acide hydroxy-4 triméthyl-3.5.7 quinoléinecarboxylique-2 ($C_{13}H_{13}NO_3$, O, 5 H_2O). F 269 – 270° (anhydre) (propanediol-1.2) Rdt 83 %.

Dihydro-1.4 oxo-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine (VII) ($C_{12}H_{13}$ NO). F 286° (DMF), Rdt 84 %.

Ces composés sont obtenus selon le procédé général de Steck [4].

Chloro-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine ($C_{12}H_{12}ClN$) (VIII). F 88°,5 (acétone). Rdt 92 %. Elle provient de la chloration par $POCl_3$ du dérivé précédent. Lorsqu'on opère en présence de PCl_5, on isole également la trichloro-4.6.8 triméthyl-3.5.7 quinoléine ($C_{12}H_{10}Cl_3N$). F 149° (acétone). RMN ($CDCl_3$) : H_2 8,7.10^{-6} (s); 3 CH_3 à 2,45, 2,65, 2,95.10^{-6} (s).

Amino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine ($C_{12}H_{14}N_2$). F 118° (acétate d'éthyle). Rdt 92 %. Elle est préparée selon [5].

Chlorure de *n*-propylamino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléinium ($C_{15}H_{20}N_2$, HCl) III *c*, HCl, R = C_3H_7 *n*, R_1 = H. F 240° déc. (éthanol-éther). Rdt 52 % à partir de I *c*, 47 % par chauffage de VIII à 120° pendant 7 jours avec la *n*-propylamine (2,2 moles).

Picrate de benzylamino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléinium ($C_{19}H_{20}N_2$, $C_6H_3N_3O_7$), III *c*, picrate. R = $C_6H_5CH_2$, R_1 = H. F 190° (dioxanne). Rdt 44 % à partir de I *c*; 70 % à partir de VIII et de la benzylamine (110° pendant 15 jours).

Benzhydrylamino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine ($C_{25}H_{24}N_2$, 0,5 H_2O). F 136° (anhydre) (cyclohexane). Isolée par chromatographie sur colonne d'alumine à partir de la fraction soluble dans le toluène (Rdt 12 %) en opposant, mole à mole, I *c* au bromure de benzhydryle dans le toluène à reflux pendant 24 h.

Dibenzylamino-4 triméthyl-3.5.7 quinoléine ($C_{26}H_{26}N_2$). Isolée par chromatographie sur colonne d'alumine du mélange d'amines obtenues en opposant, mole à mole, le bromure de benzyle à I *c* en présence d'amidure de sodium (1 mole) dans l'amoniac.

Bromure d'amino-4 benzhydryl-1 triméthyl-3.5.7 quinoléinium ($C_{25}H_{25}BrN_2$). Isolé par chromatographie préparative sur couche d'alumine, Rdt 14 %. F 278-280° (déc.) (méthanol-éther).

Bromure d'amino-4 benzyl-1 triméthyl-3.5.7 quinoléinium, (II*c*) R = $C_6H_5CH_2$, ($C_{19}H_{21}BrN_2$), obtenu en chauffant à 60° I *c* avec le bromure de benzyle en présence d'acétone. F 277-278° (méthanol).

Benzyl-1 dihydro-1.4 oxo-4 quinoléine ($C_{19}H_{19}CO$). F 181° (acétate d'éthyle). Il provient de l'hydrolyse du sel précédent par une solution hydro-alcoolique 2 N de potasse. Rdt 46 %.

Dihydro-1.4 oxo-4 *n*-propyl-1 quinoléine ($C_{15}H_{19}NO$). F 106° (éther). Rdt 15%. Elle résulte de la réaction à 70° du bromure de *n*-propyle (0,04 mole) sur VIII (0,01 mole) dans la potasse éthanolique 1,25 N (0,06 mole).

(*) Séance du 28 juin 1976.

(1) J. Berlot et J. Renault, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1041.

(2) J. Renault et J. Berlot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 358.

(3) A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 1, 1963, p. 341.

(4) E. A. Steck, L. L. Hallock et A. J. Holland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 129.

(5) N. L. Drake, H. J. Creech, J. A. Garman, S. T. Haywood, R. M. Peck, J. O. Hook et E. Walton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1208.

(6) En présence d'une mole de $NaNH_2$ alors que les autres expériences sont effectuées avec $LiNH_2$.

(7) Leur pureté a été vérifiée par CCM et par spectroscopie RMN et infrarouge.

Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude par spectrométrie d'électrons (ESCA) du niobium et de ses oxydes. Application à son oxydation à température élevée et sous basse pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Dominique Simon**, **Christian Perrin** et **Patrick Baillif**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Une étude détaillée du déplacement chimique a été réalisée avec des échantillons de niobium et les oxydes de ce métal. Les résultats obtenus ont ensuite servi à montrer l'existence d'un oxyde de type NbO à la surface du niobium, lors de son oxydation à 650°C sous une pression de 9.10^{-5} Torr d'oxygène, et l'absence d'oxyde lors de son oxydation à 800°C dans les mêmes conditions de pression.

Dans un certain nombre de publications antérieures [(1) à (4)], nous avions décrit un ensemble de résultats sur la cinétique d'adsorption de l'oxygène à la surface du niobium, aux températures élevées et aux basses pressions. Il avait été possible de suivre par microgravimétrie, à 9.10^{-5} Torr et entre 550 et 1 000°C, l'oxydation notamment d'échantillons

TABLEAU

Composé	Énergie de liaison Nb 3 $d_{5/2}$ (eV)		Différences avec l'énergie de liaison correspondant au niobium pur	
	Caillat et coll.	Nos résultats	Caillat et coll.	Nos résultats
Nb	203,6	201,7	0	0
NbO	205,0	203,0	1,4	1,3 ± 0,2
NbO_2	207,4	205,4	3,8	3,7 ± 0,2
Nb_2O_5	207,8	207,4	4,2	5,7 ± 0,2

polycristallins de niobium. Dans tous les cas la cinétique est linéaire avec deux énergies d'activation, l'une de 3 kcal/mole à température élevée, l'autre de 27 kcal/mole. La température de transition correspondant au changement d'énergie d'activation a été trouvée, dans ces conditions, égale à 700°C. Ces résultats se trouvent complétés ici par une étude d'analyse par la spectroscopie d'électrons, développée à l'origine par Siegbahn et coll. (5).

L'appareil utilisé était de type « AEI » ES 200. Le carbone a été pris comme référence à 285 eV. Le niobium utilisé dans nos expériences était du métal de haute pureté, fourni par la société « Imphy-Kuhlmann » et contenant 55.10^{-6} d'oxygène. La préparation des échantillons a été décrite antérieurement (1).

L'étude du niobium et de ses oxydes a déjà été abordée par différents auteurs; citons Novakov (6), pour l'étude du niobium et de NbN, Müller et coll. (7) pour celle de Nb_2O_5, et Caillat et coll. pour celle de Nb, NbO, NbO_2 et Nb_2O_5 (8).

Afin de confirmer les résultats obtenus par ces auteurs, nous avons réalisé une étude de la variation d'énergie de liaison des électrons 3 $d_{5/2}$ dans les différents oxydes de niobium; l'étude de la surface d'échantillons polycristallins, oxydés dans les conditions décrites précédemment, a ensuite été effectuée.

La méthode ESCA montre que la surface du niobium après polissage aux papiers abrasifs est recouverte d'oxyde Nb_2O_5; les 2 pics relatifs aux électrons 3 $d_{3/2}$ et 3 $d_{5/2}$ correspondant au métal restent cependant très visibles. Ils apparaissent aussi nettement après polissage

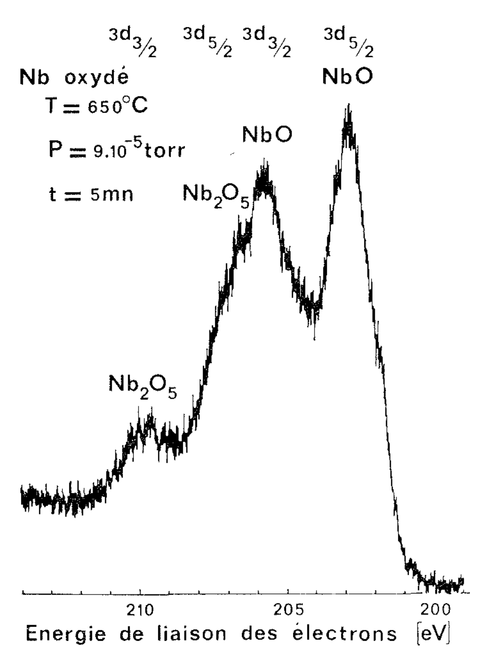


Fig. 1. — Spectre d'un échantillon de niobium oxydé. T = 650°C; $p_{O_2} = 9.10^{-5}$ Torr, t = 5 mn.

électrolytique de l'échantillon, ce qui indique que la couche d'oxyde est d'épaisseur équivalente dans les 2 cas. Les spectres correspondant aux électrons 3 $d_{3/2}$ et 3 $d_{5/2}$ pour NbO, NbO_2, et Nb_2O_5 ont également été déterminés. Les composés NbO et NbO_2 étaient formés directement sur les échantillons et identifiés par diffractométrie X; Nb_2O_5 était un produit commercial identifié par la méthode Debye-Scherrer. Les valeurs obtenues pour les énergies de liaison des électrons 3 $d_{5/2}$, ainsi que leurs variations pour les différents oxydes ont été reportées dans le tableau.

La valeur obtenue pour le niobium est en bon accord avec celle trouvée par Novakov (202,05 eV), par contre elle diffère de celle signalée par Caillat et coll.; ceci est peut-être dû à une valeur différente de la référence, celle-ci n'ayant pas été citée dans l'article. Les essais de décapage par bombardement ionique effectués sur du niobium pur ont montré un déplacement du pic de 201,7 à 202,9 eV. Avec NbO_2, le pic s'est déplacé de 205,4 à 204 eV. Ces déplacements de pics après bombardement qui traduisent probablement une modification de l'oxyde superficiel représentent une difficulté pour la détermination de la composition en profondeur de couches d'oxyde formées à la surface du métal.

Afin de compléter les résultats cinétiques de l'oxydation du niobium sous basses pressions d'oxygène, des essais ont été effectués avec des échantillons polycristallins traités sous une pression de 9.10^{-5} Torr d'oxygène à 650°C, (zone où l'énergie d'activation est 27 kcal/mole) et 800°C (zone où l'énergie d'activation est 3 kcal/mole) pendant des temps variables.

$T = 650$°C. — L'énergie de liaison de l'électron 3 $d_{5/2}$ est égale à 203,0 eV quelle que soit la durée de l'expérience entre 5 et 160 mn. Un exemple de spectre est donné sur la figure 1 pour $t = 5$ mn. Cette valeur correspond à l'oxyde de niobium NbO; le pic relatif au niobium (201,7 eV) n'apparaît pas dans ces conditions. Toutefois on peut noter la présence de pics

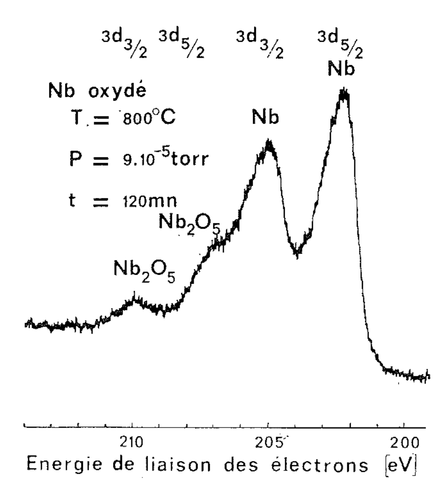


Fig. 2. — Spectre d'un échantillon de niobium oxydé. T = 800°C; $p_{O_2} = 9.10^{-5}$ Torr; $t = 120$ mn.

très faibles correspondant à Nb_2O_5. Il est possible que celui-ci se forme en surface lors de la sortie à l'air des échantillons avant l'introduction dans l'appareil ESCA. Signalons que l'étude ESCA montre que NbO est déjà présent après le chauffage de l'échantillon sous un vide de quelques 10^{-6} Torr; il n'est pas visible, ou détectable par diffractométrie X.

$T = 800$°C. — L'énergie de liaison de l'électron 3 $d_{5/2}$ est égale à 202,1 eV quelle que soit la durée de l'expérience jusqu'à 180 mn. (Un exemple est donné sur la figure 2 pour $t = 120$ mn). Cette valeur est très proche de celle trouvée pour le niobium pur après le polissage électrolytique (201,7 eV), ce qui semble indiquer que dans ces conditions de température et de pression la surface du niobium reste exempte d'une couche oxyde. Toutefois, le léger déplacement du pic peut traduire la dissolution de l'oxygène. On note également, comme dans le cas précédent, qu'il s'est formé un peu de Nb_2O_5 à la surface de l'échantillon, ici encore, très vraisemblablement, lors du bref passage à l'air de l'échantillon avant son étude par la spectrométrie d'électrons. Aussi bien à 650°C qu'à 800°C, cette couche de Nb_2O_5 reste de toute façon très inférieure à celle formée à l'air sur le métal nu, comme nous avons pu le vérifier.

La méthode ESCA nous a donc permis, après les études préliminaires sur le métal pur et sur les oxydes, de montrer la présence de NbO à la surface du niobium, lors de son oxydation sous basse pression d'oxygène (9.10^{-5} Torr) à 650°C et l'absence d'oxyde, lorsque la température est de 800°C, c'est-à-dire, au-dessus de la température de transition égale à 700°C.

Nos résultats sont à comparer avec ceux obtenus antérieurement par divers auteurs [(9), (10), (11)] qui utilisaient des films minces (200-400 Å) de niobium obtenus par vaporisation et comme méthode d'analyse la diffraction électronique. Dans les mêmes conditions de pression et de température, il semble que le fait d'utiliser des films minces conduit à la formation d'oxydes plus riches en oxygène NbO_2 ou Nb_2O_5. De plus dans certains cas les auteurs notaient la formation de carbure de niobium NbC, ce que nous n'avons pas observé dans nos conditions.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

(1) D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD, *Rev. Phys. Appl.*, 1970, p. 599-608.

(2) D. SIMON et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1800.

(3) D. SIMON et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1005.

(4) D. SIMON, C. PERRIN et J. BARDOLLE, *Colloque européen de Métallurgie sous vide (tendances actuelles)*, Lille, 7-9 octobre 1975.

(5) K. SIEGBAHN et coll., *Nova Acta Regiae Societatis Scientarium Upsaliensis*, sér. IV, 20, 1967.

(6) T. NOVAKOV et T. H. GEBALLE, *Solid State Commun.*, 10, 225, 1972.

(7) V. A. MÜLLER, K. JORGENSEN et E. DIEMEN, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 391, 38, 1972.

(8) R. CAILLAT, R. FONTAINE, L. FEVE et M. J. GUITTET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 189-191.

(9) N. TERAO, *Jap. J. Appl. Phys.*, 2, 3, 1963, p. 156-174.

(10) C. SELLA, L. TERTIAN et J. DESCHAMPS, *Rev. Phys. Appl.*, 1970, p. 415-422.

(11) J. J. TRILLAT et L. TERTIAN, *Mémoires scientifiques revue métallurgie*, 1, 1963, p. 23-29.

D. S. et C. P. :
Laboratoire de Chimie des Solides,
Université d'Orléans,
45045 *Orléans-Cedex*;

P. B. :
Laboratoire de Géochimie et Minéralogie,
Université d'Orléans,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-gallate de lithium (étude à température inférieure à 68°C)*. Note (*) de Mmes **Claude Caranoni** et **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude limitée des équilibres liquide-solide du système eau-gallate de lithium circonscrit le domaine d'existence des octo- et hexahydrates, elle confirme les formules déduites radiocristallographiquement. Les hydrates à 8 et à 6 H_2O se décomposent péritectiquement à 28,5 et 52,5°C; une péritexie métastable à 40,5°C se produit lorsque l'octohydrate maintenu métastable se décompose en une nouvelle phase sans que l'hexahydrate ait cristallisé.

Lors d'une première étude qui a conduit à la détermination du groupe d'espace de deux hydrates du gallate de lithium $LiGaO_2$, 8 H_2O et $LiGaO_2$, 6 H_2O ([1]), nous avions admis, à la suite de travaux antérieurs ([2]), que la transformation de l'octohydrate en hexahydrate se situait à environ 41°C. Des contrôles radiocristallographiques effectués sur des prélèvements successifs de cristaux de l'octohydrate maintenus dans la solution saturée à la température ambiante, montraient cependant que la structure se modifiait avec le temps. Cela suggerait une température de transformation inférieure à 41°C et le maintien facile de cette phase à l'état métastable.

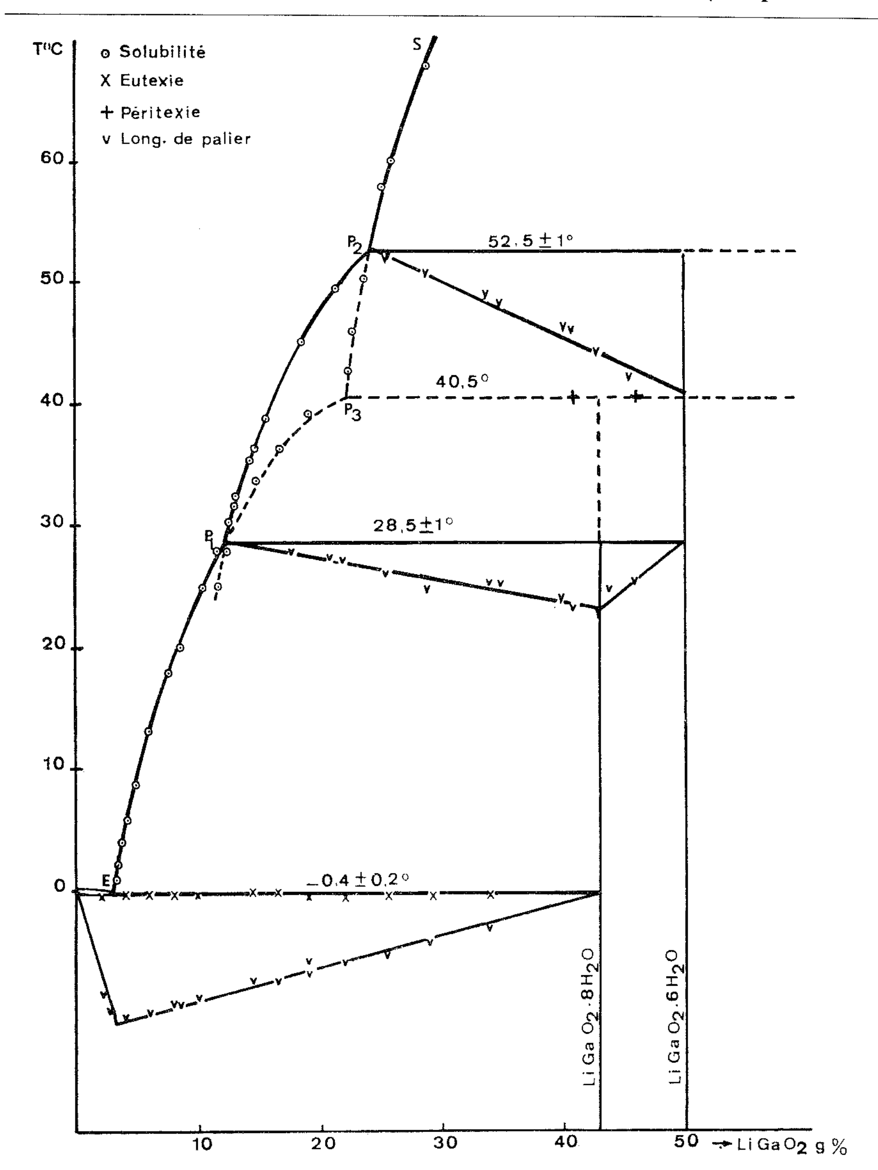
L'examen des équilibres liquide-solide du système H_2O-$LiGaO_2$ s'imposait donc afin de poursuivre l'étude cristallographique de ces deux composés. L'exploration du binaire a été entreprise, limitée pour le moment, aux températures et compositions inférieures à 68°C et à 50,15 g % en $LiGaO_2$.

Le gallate de lithium anhydre, $LiGaO_2$, est obtenu au laboratoire par voie sèche, en chauffant pendant 2 h à 850°C un mélange équimoléculaire d'hydroxyde de lithium LiOH et de galline GaO (OH) ([2]). Les hydrates sont préparés à partir du sel anhydre par dissolution dans l'eau décarbonatée puis recristallisation.

Afin d'éviter l'altération des cristaux qui s'effleurissent à l'air et plus particulièrement celle de la forme rhomboédrique, ceux-ci sont toujours conservés en présence de leur solution saturée en fiole bouchée et à température contrôlée (6°C pour la phase hydratée rhomboédrique, 36°C pour la variété monoclinique).

L'étude des équilibres liquide-solide a été conduite par mesures de « solubilité » et par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sous la pression atmosphérique, suivant des techniques souvent décrites [([3]) et ([4])]. Des contrôles ont été effectués sur un appareil très sensible mis au point dans le laboratoire du Professeur Cohen-Adad de l'Université de Lyon I [([5]) et ([6])]. Ce dispositif permet une agitation continue de l'échantillon au cours des traitements thermiques et de la montée en température, il évite ainsi la ségrégation des phases. Une vitesse de chauffe de 12°/h a permis de définir les paliers de transformation avec une bonne reproductibilité. Les retards observés dans l'établissement des équilibres n'ont cependant pas permis de définir les invariants à mieux de 1° près.

Les mesures de solubilité ont été effectuées sur des échantillons dont la masse était de l'ordre de 2 g. La composition des solutions saturées a été déterminée par titrage acidimétrique (HCl environ 0,5 N) à l'aide d'un pH-mètre enregistreur.



Le diagramme de phases est reproduit sur la figure, la composition pondérale est portée en abscisses et la température en degrés Celsius en ordonnées. Il montre les domaines d'existence des hydrates, les invariants stables et métastables auxquels ils participent et leurs branches de solubilités stables et métastables.

LES INVARIANTS. — La stœchiométrie des hydrates est déduite de l'étude calorimétrique des invariants.

L'entexie glace à $-0{,}4 \pm 0{,}2$°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de concentration inférieure à 43 % montrent un palier d'invariance à $-0{,}4$°C.

Le diagramme des effets thermiques reproduit sous l'horizontale permet de donner la composition des trois phases en équilibre isobare.

$$\text{à } -0{,}4 \pm 0{,}2^\circ\text{C} \quad \text{glace} + \text{hydrate I } (43{,}0\,\%) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq. E } (3{,}1\,\%).$$

La péritexie stable à 28,5 ± 1°C. — Les thermogrammes des mélanges de concentration comprise entre 13 et 50 % accusent un accident thermique à 28,5°C, la mesure des longueurs de palier permet de construire le triangle de Tammann visible sur la figure sous l'horizontale d'invariance.

La réaction de décomposition de l'hydrate à l'échauffement s'écrit :

$$\text{à } 28{,}5 \pm 1^\circ\text{C} \quad \text{hydrate I } (43{,}0\,\%) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq. } P_1\,(12{,}3\,\%) + \text{hydrate II } (50{,}1\,\%).$$

La composition de l'hydrate I est 43 % et correspond à la formule $LiGaO_2.8\,H_2O$.

La péritexie stable à 52,5 ± 1°C. — Cet invariant n'a pas encore été étudié dans sa totalité. Les courbes d'analyse thermique des mélanges de concentration comprise entre 21 et 50 % révèlent sa présence et l'augmentation de son importance en fonction de la composition.

Il traduit la décomposition péritectique de l'hydrate II :

$$\text{à } 52{,}5 \pm 1^\circ\text{C} \quad \text{hydrate II } (50\,\%) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq. } P_2\,(24{,}2\,\%) + \text{hydrate III.}$$

La formule de l'hydrate II titrant 50 % de gallate de lithium est $LiGaO_2.6\,H_2O$.

La péritexie métastable à 40,5°. — Cet accident s'est manifesté sur deux courbes d'analyse thermique alors que le palier à 28,5 n'y apparaissait pas, l'examen des branches de liquidus nous permettra d'en expliquer la nature.

LE LIQUIDUS. — Il comprend quatre tronçons.

La branche de glace OE très courte.

La branche de l'octohydrate EP_1 et son prolongement métastable $P_1\,P_3$. L'octohydrate se maintient en solution aqueuse bien au-dessus de sa température de décomposition péritectique. Un très grand nombre de mesures de « solubilité » nous ont montré qu'il est en équilibre avec ses solutions saturées non seulement le long de EP_1 mais également de $P_1\,P_3$.

La branche de l'hexahydrate $P_1\,P_2$ située entre les deux péritexies stables est le lieu des solutions saturées en $LiGaO_2.6\,H_2O$. Elle est renseignée par de très nombreux points de solubilité.

La branche de l'hydrate III P_2S et son prolongement métastable $P_2\,P_3$. L'hydrate III qui prend naissance lors de la péritexie à 52,5°C est en équilibre stable avec ses solutions saturées le long de P_2S, mais il peut être maintenu à l'état métastable bien au-dessous de cette température, puisque c'est lui que les solutions saturées laissent déposer sur $P_2\,P_3$. Il faut noter qu'un « magma » ayant donné lors d'un premier prélèvement un point de solubilité sur $P_2\,P_3$ peut après une nouvelle agitation fournir une solution dont la composition se place sur $P_1\,P_2$.

L'interprétation du palier métastable enregistré à 40,5°C est alors possible puisque c'est à cette température que se coupent les deux prolongements métastables $P_1 P_3$, $P_2 P_3$.

La péritexie métastable se produit lorsque l'hexahydrate ne s'est pas formé, elle s'écrit :

$$\text{à } 40{,}5^{\circ}\text{C} \quad LiGaO_2.8\,H_2O \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq.}\,P_3\,(22{,}3\,\%) + \text{hydrate III}.$$

Les examens morphologiques et radiocristallographiques ont permis de confirmer les domaines de stabilité des deux composés, caractérisés ci-dessus.

Au-dessous de la péritexie 28,5°C, l'hydrate obtenu cristallise dans le système rhomboédrique et correspond au sel le plus riche en eau : $LiGaO_2$, 8 H_2O. La solution saturée à une température supérieure dépose des cristaux qui appartiennent au système monoclinique et correspondent à la formule $LiGaO_2$, 6 H_2O. La formule chimique retenue pour chacun des hydrates est en bon accord avec la valeur des paramètres de la maille cristalline et celle de la densité déterminées au 1/100 près et déjà publiées ([1]).

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des points caractéristiques du diagramme des équilibres liquide ⇄ solide du système $LiGaO_2$-H_2O.

Température (°C)	Composition $LiGaO_2$ (g %)	Nature de l'invariant	Phases solides
−0,4 ± 0,2..........	Liq E 3,1	Eutexie	Glace + $LiGaO_2$, 8H_2O
+28,5 ± 1...........	Liq P_1 12,3	Péritexie	$LiGaO_2$, 8H_2O + $LiGaO_2$, 6H_2O
+40,5 ± 1...........	Liq P_3 22,3	Péritexie métastable	$LiGaO_2$, 8H_2O + hydrate III
+52,5 ± 1...........	Liq P_2 24,2	Péritexie	$LiGaO_2$, 6H_2O + hydrate III

Le tétrahydrate signalé par Ivanov-Emin ([7]) ne se retrouve pas dans le domaine de concentration étudié. Il s'agit peut-être de l'hydrate III dont la caractérisation est en cours.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) C. Caranoni, M. Barres et L. Capella, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 884.
(2) M. Barres, P. de La Breteque et L. Lagarde, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 627.
(3) L. Carbonnel, *Thèse*, Paris, série A, n° 3671, 17 avril 1961.
(4) A. P. Rollet et R. Cohen-Adad, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.
(5) B. Boinon, *Thèse*, Lyon, n° 237, 1974.
(6) B. Boinon, A. Marchand et R. Cohen-Adad, *J. Th. Anal.* (à paraître).
(7) B. N. Ivanov-Emin, et Y. I. Rabovik, *J. Chem. Gen. U.R.S.S.*, 17, 1947, p. 1061.

C. C. :
Laboratoire de Physique cristalline,
E.R.A. n° 545,
Université d'Aix-Marseille III,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4;

L. C. :
Laboratoire de Chimie Physique minérale,
U.E.R. scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photoisomérisation et effet laser de l'iodure de 3,3′ diéthyl oxadicarbocyanine (DODCI) : influence de la température.* Note (*) de MM. **Claude Rullière** et **Jacques Joussot-Dubien**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La mesure des énergies d'activation des réactions de formation et de désactivation du photoisomère de l'iodure de 3,3′ diéthyl oxadicarbocyanine permet d'établir un diagramme d'énergie potentielle qui rend compte des processus de photoisomérisation. L'étude de l'influence de la température sur la longueur d'onde d'émission laser d'une solution de DODCI montre que selon la température de la solution, l'effet laser est possible à partir de la forme normale et du photoisomère.

L'iodure de 3,3′ diéthyl oxadicarbocyanine (DODCI) a été l'objet d'une attention toute particulière durant ces dernières années du fait de son utilisation comme absorbant saturable pour le blocage de modes des lasers à colorant. Cette application a mis en évidence des propriétés photophysiques inattendues de ce composé. En effet d'une part il agit comme absorbant saturable jusqu'à 6 450 Å [(1), (2)] région spectrale où

Fig. 1. — Iodure de 3,3′ diéthyl oxadicarbocyanine ou DODCI.

les molécules n'absorbent pas la lumière et d'autre part il donne lieu à l'effet laser vers 6 500 Å (3), domaine spectral très éloigné du maximum d'intensité de son émission de fluorescence qui se situe vers 6 000 Å.

En ce qui concerne le premier point, Dempster et coll. (4) ont montré que le blocage de mode jusqu'à 6 450 Å était dû à la présence d'un photoisomère qui se forme à partir du premier état singulet excité de la molécule et dont le domaine d'absorption couvre la région de 6 000 à 6 600 Å. Cependant, ces auteurs ne précisent ni la nature de ce photoisomère, ni son mode de formation.

Quant à l'émission laser à 6 500 Å aucune explication n'en a été donnée. On sait seulement d'après Arthurs et coll. (5) que le photoisomère présente une émission de fluorescence vers 6 500 Å.

Étant donné l'importance croissante des lasers à colorant comme source de lumière intense, monochromatique et de longueur d'onde variable, il nous a paru du plus grand intérêt de mieux connaître les propriétés photophysiques de la DODCI.

Lorsqu'on excite, par une lampe à éclair, la DODCI en solution diluée dans l'éthanol, on observe vers 6 200 Å une absorption transitoire attribuée par Dempster et coll. (4) à un photoisomère. A température ambiante la constante de formation de ce photoisomère k_f est de $6{,}45.10^7\ s^{-1}$ et la constante de disparition $k_d = 7{,}7.10^2\ s^{-1}$. A l'aide d'un montage de photolyse éclair classique nous avons étudié les variations de ces deux constantes en fonction de la température de la solution entre -5 et 25°C. Nous

avons trouvé que les constantes k_f et k_d suivent toutes deux une relation du type d'Arrhenius avec des énergies d'activation de 4,5 ± 0,4 kcal/M pour k_f et de 14 ± 0,3 kcal/M pour k_d. On déduit de ces données un facteur préexponentiel pour k_d voisin de $10^{12}-10^{13}$ s^{-1}, valeur couramment admise pour le temps d'une relaxation moléculaire. La DODCI étant constituée d'une chaîne conjuguée terminée aux deux extrémités par deux chromophores (cf. *fig.* 1), il est raisonnable d'imaginer que la photo-isomérisation consiste en une rotation d'une double liaison, comme cela est observé dans

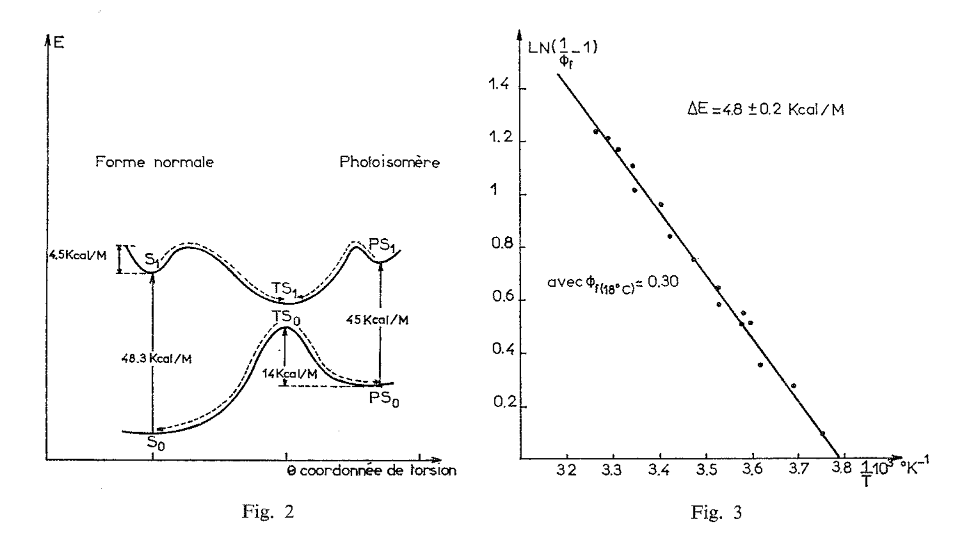


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Diagramme des potentiels d'énergie de la DODCI en fonction de la coordonnée de torsion : S_0, état singulet fondamental de la forme normale; S_1, état singulet excité de la forme normale; PS_0, état singulet fondamental du photoisomère; PS_1 état singulet excité du photoisomère; TS_0, état fondamental tordu; TS_1, état excité tordu.

Fig. 3. — Variation du rendement de fluorescence de la forme normale en fonction de la température selon l'expression :

$$\varphi_f = k_r/(k_r + \alpha\, k_0 \exp^{-\Delta E/RT}).$$

les dérivés éthyléniques tels que le stilbène et ses dérivés. Pour ces derniers composés, les courbes de potentiel des différents états en fonction de l'angle de rotation de la double liaison sont maintenant bien établis ([6]). Sur cette base nous avons déduit la forme des courbes de potentiel des états de la DODCI. Le modèle que nous proposons est décrit sur la figure 2. A partir de l'état singulet excité S_1 de la forme normale du composé et après passage d'une barrière de potentiel de 4,5+0,4 kcal/M, la molécule se détend dans un état TS_1. A partir de cet état deux modes de relaxation sont possibles : soit le retour vers l'état fondamental S_0, soit le passage à l'état fondamental du photoisomère PS_0. A partir de PS_0 la molécule peut retourner à l'état fondamental après avoir franchi une barrière de potentiel de 14 ± 0,3 kcal/M.

D'après ce modèle k_f doit être de la forme :

$$k_f = \alpha\, k_0 \exp(-\Delta E/RT),$$

α étant le rapport entre le nombre de molécules qui à partir de TS_1 passent soit vers PS_0 soit vers S_0, k_0 le facteur de fréquence ($10^{12}-10^{13}\ s^{-1}$) et $\Delta E = 4{,}5 \pm 0{,}4$ kcal/M.

La valeur de k_f mesuré par Dempster et coll. [4] à température ambiante étant de $6{,}45.10^7\ s^{-1}$, on en déduit pour α une valeur de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2}. Ainsi la majorité des molécules dans l'état TS_1 retournerait à l'état fondamental S_0. Ceci implique que les transitions non radiatives de ce composé ne se font pas directement par passage de l'état S_1 à l'état S_0 mais passent par l'état TS_1. Si c'est le cas et si le modèle présenté sur la figure 2 rend bien compte de l'isomération, le rendement de fluorescence φ_f de la DODCI doit vérifier l'expression suivante :

$$\varphi_f = k_r/(k_r + \alpha\, k_0 \exp(-\Delta E/RT)),$$

avec : k_r constante radiative de désactivation de S_1 et ΔE l'énergie d'activation.

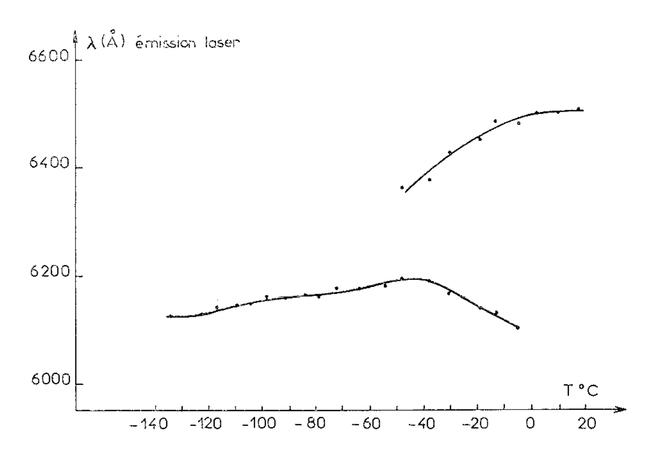


Fig. 4. — Variation de la longueur d'onde d'émission laser de la DODCI en solution ($c = 10^{-3}$ M/l dans un mélange éthanol+eau) en fonction de la température.

Nous avons mesuré les variations du rendement de fluorescence φ_f de la DOCDI en fonction de la température à l'aide d'un spectrofluorimètre « Varian MPF3 » et porté sur la figure 3 les résultats obtenus. On trouve bien pour ΔE la même valeur que celle mesurée pour k_f ce qui est en faveur du schéma proposé. Récemment, notre modèle a été confirmé par d'autres auteurs qui ont montré que les propriétés d'une autre cyanine (HITC) vérifiaient parfaitement ce modèle [7].

Nous avons alors étudié l'influence de la température sur la longueur d'onde d'émission laser de la DODCI. Le dispositif expérimental utilisé est semblable à celui décrit précédemment [8], mais la source d'excitation utilisée dans ce cas était la seconde harmonique d'un laser à néodyme déclenché (durée à mi-hauteur 30 ns). Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 4. A température ambiante on observe une émission laser à 6 510 Å. Lorsque la température de la solution diminue, l'intensité de cette émission décroît et vers $-5°C$ une nouvelle émission apparaît à 6 000 Å. De -5 à $-40°C$ le composé émet à deux longueurs d'onde. De plus l'intensité de l'émission située le plus dans le rouge diminue au profit de l'émission située le plus dans le bleu qui voit son intensité croître. En dessous de $-40°C$ seule l'émission située le plus dans le bleu subsiste.

Nous avons attribué l'émission apparaissant à basse température à la forme normale de la molécule et l'émission apparaissant à haute température à celle du photoisomère. En effet à basse température peu de photoisomères sont formés et seule la forme normale de la molécule peut donner lieu à l'effet laser. Lorsque la température s'élève, la quantité de photoisomères croit, ce qui favorise l'effet laser à partir de cette espèce. En même temps le rendement de fluorescence φ_f de la forme normale diminue et les reabsorptions dues au photoisomère augmentent de plus en plus. Le spectre de fluorescence de la forme normale et le spectre d'absorption du photoisomère se recouvrant largement [4], il en résulte une baisse d'identité et même la disparition de l'effet laser de la forme normale au profit de l'effet laser du photoisomère lorsque la température s'élève.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) W. Schmidt et F. P. Schäfer, *Phys. Lett.*, 26 A, 1968, p. 558.
(2) D. J. Bradley et F. O'Neill, *J. Opt. Electronics*, 1, 1969, p. 69.
(3) D. J. Bradley, M. H. R. Hutchinson et H. Koester, *Proc. Roy. Soc.*, A 329, 1972, p. 105.
(4) D. N. Dempster, T. Morrow, R. Rankin et G. F. Thompson, *J. Chem. Soc. Farad.*, II, 68, 1972, p. 1479.
(5) E. G. Arthurs, D. J. Bradley et A. G. Roddie, *Chem. Phys. Lett.*, 22, 1973, p. 230.
(6) G. Orlandi et W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, 30, 1975, p. 352.
(7) D. J. Lougnot, J.-P. Fouassier et J. Faure, Communication privée.
(8) C. Rullière, J.-P. Morand et J. Joussot-Dubien, *Opt. Comm.*, 15, 1975, p. 263.

Laboratoire de Chimie physique A,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 167,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

PHYSICO-CHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Influence de l'halogène sur la nature des interactions entre les halogénoformes et la triéthylamine.* Note (*) de M. **Jean-Claude Chantreau,** Mme **Claudine Géron** et M. **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une étude systématique par polarisation diélectrique en solution (solvant cyclohexane) des interactions moléculaires « chloroforme (ou bromoforme, ou iodoforme)-triéthylamine », montre qu'il faut envisager pour les dérivés bromés ou iodés, une liaison par l'atome d'halogène, en plus de la liaison hydrogène considérée habituellement comme mode unique d'interaction.

Des recherches déjà effectuées au laboratoire ont signalé l'existence très générale d'une interaction entre les bases organiques et les solvants chlorés usuels [(1), (2)], et, dans le cas des tétrahalogénures de carbone, l'existence plus particulière d'une liaison « C–X ... base » par l'intermédiaire de l'atome d'halogène (« liaison halogène ») [(3), (4)]. Ce double constat nous a donc conduits à entreprendre alors une étude systématique des interactions moléculaires entre les dérivés $C_p H_q X_r$ (X, halogène) et diverses bases organiques afin de définir, face à ces bases, le comportement des liaisons C–H et C–X portées par un même atome de carbone. De plus, ces dérivés hydrohalogénés du carbone présentent un intérêt multiple du fait de leur activité biologique, de leur réactivité en synthèse et de leur fréquente intervention (comme solvants en particulier) dans des travaux divers de chimie-physique.

Systèmes étudiés. — Les premiers systèmes modèles retenus en vue de ces objectifs sont les couples « CHX_3 -- triéthylamine » (X = Cl, Br, I; F étant écarté du fait du caractère inerte difficilement contestable des liaisons C-F). La triéthylamine (Et_3N) a été étudiée en premier lieu car elle ne comporte qu'un site unique donneur d'électrons *n* et elle présente une symétrie qui permet d'écarter les problèmes liés aux rotations possibles au sein du complexe. L'étude, plus délicate, d'autres donneurs *n* tels que les oxydes, et de donneurs *n* et π tels que les pyridines est en cours de traitement ou de publication [(5), (6)].

Le solvant retenu, aussi inerte que possible (1), est le cyclohexane. Pour dégager les effets spécifiques dus à la liaison C–H, les résultats relatifs au chloroforme $CHCl_3$ sont comparés à ceux obtenus pour le trichloro — 1.1.1 éthane étudié comme « système témoin ».

Méthodes utilisées. — La méthode retenue est la polarisation diélectrique en solutions binaires et ternaires, car elle offre l'avantage de conduire simultanément à la stabilité et à la structure éventuelle des complexes formés (7). Ces structures sont en effet déduites du moment dipolaire si l'on peut évaluer l'incrément de moment $\Delta \mu$ qui accompagne la formation de la liaison intermoléculaire. De plus, la polarisation diélectrique est particulièrement adaptée à l'étude des interactions faibles lorsqu'on tient compte des corrections convenables de l'effet « normal » de solvant, dû aux interactions non spécifiques (8). Une étude complémentaire spectrométrique est en cours (5).

N. B. — Les mesures ont été réalisées dans des conditions propres à éviter la formation d'hydroacide (HX) et d'halogène moléculaire (X_2) (5).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. INTERPRÉTATION. — Nous n'indiquons ci-dessous, sous une forme très condensée, que les principales grandeurs physico-chimiques que l'on peut calculer à partir des données des mesures (constantes diélectriques, indices de réfraction, masses volumiques) portant sur un nombre élevé de solutions binaires et ternaires.

TABLEAU I

Solutés A, B *et complexes* AB (A, CHX_3; B, Et_3N) *: polarisations molaires* P ($cm^3.mole^{-1}$); *moments dipolaires* μ (D), *constantes d'association* K ($l.mole^{-1}$) *à* (25,0 ± 0,1)°C *dans le cyclohexane*

		Chloroforme	Bromoforme	Iodoforme	Triéthylamine	Trichloro-1.1.1 éthane (syst. témoin)
Solutés A et B	μ	1,16 ± 0,02	0,97 ± 0,02	0,73 ± 0,02	0,70 ± 0,02	1,84 ± 0,02
Complexes AB	K.......	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,2	3,2 ± 0,6	–	–
	μ_{AB}	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	–	–

1° On observe sur le tableau I une augmentation importante de la stabilité apparente lorsqu'on passe du dérivé chloré au dérivé iodé, augmentation incompatible avec l'existence d'une interaction unique C–H ... base, l'acidité de la liaison C–H diminuant dans cette série. Mais cette conclusion issue d'une comparaison des valeurs de K et non de ΔH peut être jugée insuffisante.

2° On peut aussi calculer les incréments des moments de liaison $\vec{\Delta\mu} = \vec{\mu}_{AB} - (\vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B)$ qui seraient observés si le complexe CHX_3 ... base possédait :

(*a*) soit une structure correspondant au modèle envisagé ci-dessus en 1° :

N···H—C

(*b*) soit une structure de type N···X—C telle qu'elle a été envisagée par Dumas [4] au terme d'une étude systématique des interactions CX_4 ... base.

Dans le cas (*a*) on observerait des valeurs de $\Delta\mu$ décroissant avec l'acidité de la liaison C–H (donc de Cl à I), la plus élevée n'excédant pas celle attribuée au complexe Et_3 N-pyrrole (molécule relativement acide), soit $0{,}7_5 \pm 0{,}1_5$ D [7]. Dans le cas d'une structure unique suivant le modèle (*b*) on observerait au contraire des valeurs de $\Delta\mu$ croissant de Cl à I-ordre de grandeur : 0,3 pour Cl, 0,9 pour Br [4].

TABLEAU II

Valeurs des incréments de moments $\Delta\mu$ (D) *dans les complexes* AB (A, CHX_3; B, Et_3N).

	Chloroforme	Bromoforme	Iodoforme
Hypothèse (*a*) :			
(liaison suivant C–H)..........	0,9 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Hypothèse (*b*) :			
(liaison suivant C–X)..........	2,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1

Les valeurs de $\Delta\mu$ et leurs variations telles qu'elles apparaissent sur le tableau II confirment la conclusion partiellement avancée ci-dessus (1°) : l'hypothèse d'existence d'une seule interaction C—H ... base est incompatible avec les résultats observés, sauf dans le cas de $CHCl_3$.

Les résultats relatifs à $CHCl_3$ peuvent en effet être attribués à l'existence d'un complexe unique par liaison C—H ... base, confirmée par l'étude du système ternaire CH_3CCl_3-Et_3N où aucune interaction ne peut plus être decelée.

Mais les résultats relatifs à $CHBr_3$ et CHI_3 ne peuvent être attribués qu'à l'existence simultanée des deux types de complexes envisagés ci-dessus, l'un (*a*) par liaison hydrogène, l'autre (*b*) par transfert de charge de type « liaison halogène » [(3), (4)].

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) M. GUÉRIN et M. GOMEL, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 953.

(2) B. CASTAGNA, J.-M. DUMAS, M. GUÉRIN et M. GOMEL, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 960.

(3) J.-M. DUMAS et M. GOMEL, *J. Chim. Phys.*, 7-8, 1975, p. 953.

(4) J.-M. DUMAS, C. GÉRON, H. PEURICHARD et M. GOMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 720.

(5) C. GÉRON, *Thèse de Doctorat* (en cours), Poitiers.

(6) M. L. KANDE, C. GÉRON et M. GOMEL, *IIIrd International Symposium on Specific Interactions between Molecules or Ions*, Karpacz, Poland, 20-24 septembre 1976. Communication acceptée le 12 mai 1976.

(7) B. CASTAGNA, *Thèse de Doctorat*, Poitiers, 1975.

(8) M. GUÉRIN, *Thèse de Doctorat*, Poitiers, 1975.

Université de Poitiers,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Physico-Chimie des Diélectriques,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

CATALYSE. — *Échange et deutériation du benzène sur les faces de bas indices du nickel.* Note (*) de M. **Jean Massardier**, Mme **Gisèle Dalmai-Imelik** et M. **Jacques Barbier**, présentée par M. Paul Laffitte.

La réaction d'échange benzène-deutérium a été effectuée compétitivement avec la réaction de deutériation du benzène sur les trois faces de bas indices (111), (110) et (100) du nickel. Si la réaction d'hydrogénation du benzène apparaît comme « insensible à la structure », la réaction d'échange diffère suivant la nature de la face, la face (100) étant pratiquement inactive. Ces différences pourraient résulter d'états différents d'adsorption du benzène suivant les faces.

En catalyse hétérogène, la réaction d'hydrogénation du benzène est de plus en plus employée pour tester l'activité des catalyseurs métalliques. De nombreux auteurs ont en effet vérifié, aussi bien sur platine [(1), (2)] que sur nickel [(3), (4), (5)] que l'activité hydrogénante reste proportionnelle à l'aire métallique des catalyseurs.

Par contre, pour la réaction d'échange du benzène avec le deutérium, l'activité intrinsèque du métal dépend du traitement subi par la catalyseur [(6) à (9)]. Ainsi, des cristallites métalliques de tailles variables obtenus soit par frittage soit par modification de la teneur en métal présentent des variations de l'activité intrinsèque en échange du benzène. Pour expliquer ces résultats il est généralement admis que la réaction se produit préférentiellement sur certains sites de surface [(6), (7), (8)], ou est favorisée par le développement de certains plans cristallographiques (10).

Pour vérifier l'hypothèse d'une activité catalytique différente suivant les arrangements cristallographiques exposés à la surface, il a été entrepris de comparer l'activité hydrogénante a_H des trois faces de bas indices du nickel à leur activité en échange a_E, puisque sur ce métal la réaction d'échange se produit parallèlement à celle de deutération.

Les expériences ont été effectuées dans un réacteur statique, l'analyse des gaz en cours de réaction étant faite par spectrométrie de masse (5). Le contrôle de la géométrie et de l'état de surface est suivi par diffraction des électrons lents (D.E.L.) et spectroscopie des électrons Auger. Le nettoyage de la surface peut être effectué soit par recuits et bombardements sous ions Argon, soit par traitements successifs sous O_2 et H_2 (5).

Le réacteur est isolé par une vanne de l'enceinte à ultra-vide où se trouvent les optiques pour la diffraction des électrons lents et la spectroscopie des électrons Auger, le canon à ions et la tête de spectromètre de masse quadrupolaire (ATLAS, AMP_3). Le transfert des monocristaux du réacteur vers l'enceinte ultra-vide est effectué mécaniquement.

Les mélanges réactionnels D_2/C_6H_6 dans le rapport de 10 à 1 ont été préparés dans des ampoules, soigneusement dégazées, de volume connu. Le benzène, bidistillé, conservé sur fils de Na, est dégazé avant emploi par pompage et distillation sous vide successifs. Le deutérium, fourni par l'« Air Liquide », avec des teneurs en H_2 inférieures à 0,6 p. cent est passé sur un piège à azote liquide pour éliminer les traces d'oxygène et d'eau.

Les réactions d'échange et d'hydrogénation ont été effectuées à 180°C en présence du mélange réactionnel sous 20 Torr environ.

La réaction d'échange $D_2+C_6H_6$ pouvant être favorisée par certains sites du métal, nous nous sommes assurés tout d'abord que les atomes d'arêtes et les atomes sur la tranche du monocristal n'ont pas d'activité particulière par rapport aux atomes de faces. Dans ce but, nous avons d'abord observé qu'un monocristal, recouvert de soufre et exposant les atomes d'arête et de bord aussi bien que les atomes de faces aux réactifs, ne présente aucune activité catalytique. Pouvant ainsi éliminer l'activité des atomes autres que ceux des faces, nous n'avons soumis au nettoyage par bombardement ionique que la seule partie centrale du monocristal, les arêtes et les bords du monocristal étant masqués par

TABLEAU

Activités pour l'échange a_E et l'hydrogénation a_H sur les trois faces de bas indices du nickel

Faces cristallines		a_H (molec.h^{-1}.atome^{-1})	a_E (molec.h^{-1}.atome^{-1})	a_E/a_H	M nombre moyen d'atome de D_2 échangé par molécule de benzène
(111)	(a)	5	40	8	1,4
	(b)	5	50	10	1,4
	(c)	5,5	38	7	1,4
(110)	(a)	10	160	16	1,4
	(b)	8	128	16	1,25
	(c)	10	160	16	1,3
(100)		8	≃ 0	≃ 0	–
		7,5	≃ 0	≃ 0	–

(*a*) Nettoyage par bombardement ionique (atomes des arêtes cachées).
(*b*) Nettoyage par cycles O_2-H_2 (atomes des arêtes cachées).
(*c*) Nettoyages par cycles O_2-H_2.

un anneau de tantale durant le bombardement ionique. L'état de la surface soumise au bombardement ionique a été contrôlé par D.E.L. et spectroscopie des électrons Auger et l'activité catalytique mesurée. L'activité de ce monocristal est semblable à celle du même monocristal nettoyé par cycles O_2 et H_2 (tableau). Nous pouvons donc conclure que l'activité ne dépend pas du mode de nettoyage. De plus, lorsque ce cristal est totalement nettoyé par cycles O_2-H_2 (c'est-à-dire faces, arêtes et bords), l'activité par unité de surface n'est pas modifiée (tableau), ce qui montre que pour ces réactions, les atomes d'arête et de bord n'ont pas d'activité nettement prépondérante par rapport à celle des atomes de face.

La réaction d'hydrogénation du benzène a été trouvée pratiquement insensible à la structure du métal, la face (110) étant légèrement plus active par atome de Ni, ce qui a déjà été observé [5]. Cette activité hydrogénante a été prise comme une mesure de l'aire métallique des catalyseurs. Aussi, nous avons fait figurer le rapport a_E/a_H des vitesses d'échange et d'hydrogénation.

L'activité pour l'échange décroît suivant la nature des faces exposées d'après la séquence Ni (110) > Ni (111) ≫ Ni (100). Aucun échange n'est pratiquement observé sur la face (100)

alors que la vitesse d'hydrogénation sur cette face est comparable à celle observée sur les autres faces.

De plus, il a été montré [([10]), ([11])] que les réactions d'échange peuvent être caractérisées, en plus de leur activité, par le nombre moyen M d'atomes de deutérium entrant dans chaque molécule échangée. Ce nombre moyen M (tableau) reste sensiblement du même ordre sur les deux faces actives, bien que, leur activité soit différente. Sur des catalyseurs de Ni supporté où les tailles de cristallites et les activités pour l'échange différent, il a été également observé que M reste très comparable ([8]). Ceci semble indiquer que la probabilité pour qu'une molécule de benzène subisse un échange multiple n'est que peu modifiée par la structure du métal. Si les réactions d'échange simple et d'échange multiple se produisent sur des sites différents comme postulé par certains auteurs [([9]) à ([12])], il faut admettre que le rapport du nombre de ces sites est très comparable sur les différentes faces actives. Par ailleurs, la présence de sites particuliers en faible nombre et très actifs où se produirait l'échange multiple paraît peu probable sur faces monocristallines. On peut également remarquer que les activités maximales mesurées pour la réaction d'échange, ramenées à l'unité d'aire métallique exposée sont du même ordre de grandeur sur faces monocristallines et sur catalyseurs Ni sur support ([8]).

Ainsi, il apparaît que pour la réaction d'échange $C_6H_6-D_2$, les plans cristallographiques de bas indices du nickel ont des activités différentes, ce qui indique que cette réaction est « sensible à la structure » du métal. Ces différences d'activité peuvent résulter de coordination différente des atomes suivant les plans exposés ou de chimisorption différente des réactifs. Il apparaît que sur la face (110) où les atomes présentent le plus faible nombre de coordination, l'activité pour l'échange est importante. Cependant la face (100) est pratiquement inactive bien que le nombre de coordination des atomes soit intermédiaire entre les faces (110) et (111). Le benzène peut s'adsorber différemment suivant les faces [([13]), ([14]), ([15])] et ceci expliquerait ces différences de comportement. En particulier, sur la face (100), le benzène s'adsorberait en gardant son caractère aromatique ([16]), ce qui expliquerait qu'il soit difficilement échangeable.

En conclusion, il paraît souhaitable, pour une meilleure compréhension de l'acte catalytique, de développer parallèlement sur les faces monocristallines de catalyseurs, les études physicochimiques d'adsorption et les mesures d'activité catalytique, en particulier pour les réactions considérées généralement comme sensibles à la structure, échange, hydrogénolyse.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

([1]) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, V. A. Dougharty et C. G. Harkins, *J. Catal*, 6, 1966, p. 92.
([2]) J.-M. Basset, G. Dalmai-Imelik, M. Primet et R. Mutin, *J. Catal*, 37, 1975, p. 22.
([3]) P. C. Aben, J. C. Platteeuw et B. Stouthamer, *Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis*, Moscou, 1968, preprint 31.
([4]) R. Z. C. van Meerten et J. W. E. Coenen, *J. Catal*, 37, 1975, p. 37.
([5]) G. Dalmai-Imelik et J. Massardier, *6th Intern. Congr. Catalysis*, Londres, 1976.
([6]) R. Maurel, G. Leclercq et J. Barbier, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1075.
([7]) R. Maurel, G. Leclercq et J. Barbier, *J. Catal*, 37, 1975, p. 324.
([8]) R. van Hardeveld et F. Hartog, *Proc. 4th Intern. Congr. Catalysis*, Moscou, 1968, preprint 70.
([9]) E. Crawford et C. Kemball, *Trans. Farad. Soc.*, 58, 1962, p. 2452.
([10]) J. R. Anderson et C. Kemball, *Adv. Catalysis*, 9, 1957, p. 51.
([11]) J. R. Anderson et C. Kemball, *Proc. Roy. Soc.*, A 223, 1954, p. 361.
([12]) J. R. Anderson et R. J. MacDonald, *J. Catal.*, 13, 1969, p. 345.

([13]) G. Dalmai-Imelik, J. Rousseau et J. C. Bertolini, *Avires* 2, *Colloq. Int. Appl. Sci. Techn. Vide Revêtements États surface*, *Comptes rendus*, 2nd, 1972, p. 36.

([14]) G. Dalmai-Imelik et J. C. Bertolini, *J. Vacuum Science and Technology*, 9, 1972, p. 677.

([15]) G. Dalmai-Imelik et J. C. Bertolini, *Proc. 2nd Intern. Conf. on Solid surfaces, Japanese J. Appl. Phys.*, 2, 1974, p. 205.

([16]) J. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik et J. Rousseau, *Photoemission from Surfaces*, conférence, Noordwijk, Holland, septembre 1976.

J. M. et G. D.-I. :
Institut de Recherches sur la Catalyse,
C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex;*

J. B. :
Groupe de Recherches
sur la Catalyse en Chimie organique,
E.R.A. n° 371,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution au dosage rapide des ions fluorure.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Jacques Deruelle**, **Fred Landon** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans deux Notes précédentes nous avons pu montrer comment la voltamétrie cyclique à échantillonnage de courant sur électrode d'or pouvait permettre l'analyse rapide de la teneur en ion cyanure d'une solution. Dans cette présente Note on définit les conditions électrochimiques optimales de détection des ions fluorure.

Dans un travail antérieur [(1), (2)] nous avons montré comment il était possible d'appliquer les techniques de la voltamétrie cyclique à l'analyse rapide de flux de polluants cyanurés.

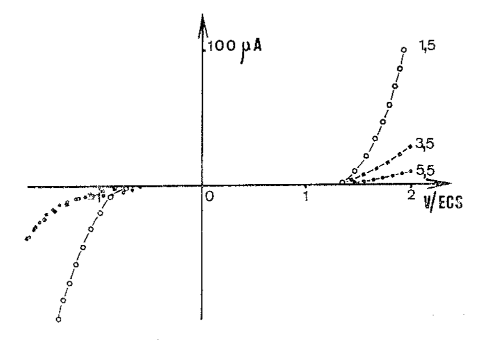


Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel du hafnium pour différents pH (1,5, 3,5 et 5,5).

Dans le même esprit, détection rapide de flux polluants, nous nous sommes attachés à déterminer des teneurs en fluorures par des techniques électrochimiques rapides.

L'étude bibliographique faite par l'un de nous (3) montre que l'analyse quantitative des fluorures repose le plus souvent sur une méthode colorimétrique ou une méthode électrochimique.

Les appareils de dosage en continu, mis au point, ont tous en commun un temps de réponse trop long.

Nous avons quant à nous orienté nos travaux vers l'étude de la réponse en intensité d'une cellule d'électrolyse soumise à un balayage rapide de tension, l'ion F^- provoquant un accroissement d'intensité à un potentiel défini.

L'oxydation électrochimique directe des fluorures risquant dans de nombreux électrolytes d'être masquée par la décharge anodique du support, nous avons donc pensé à utiliser les propriétés complexantes de l'ion fluorure par rapport à certains métaux ce qui provoque l'augmentation du courant de corrosion et un déplacement du pic ou de la vague d'oxydation vers les potentiels plus cathodiques.

L'étude bibliographique des complexes fluorés montre que parmi les métaux mis à notre disposition, le classement de la stabilité s'établit comme suit ([4]) :

$$\mathrm{Hf} > \mathrm{Al} > \mathrm{Fe}.$$

Nous avons donc tout d'abord étudié la voltamétrie cyclique sur l'électrode de hafnium en absence et en présence de fluorures afin :

1° de déterminer la possibilité de détecter un courant lié à la concentration en fluorure;

2° de définir les conditions expérimentales optimales.

L'étude thermodynamique menée d'après les données de Pourbaix ([5]) montre que le domaine où il peut y avoir formation d'ions Hf^{4+} à la température ambiante se situe pour les pH inférieurs à 1,5.

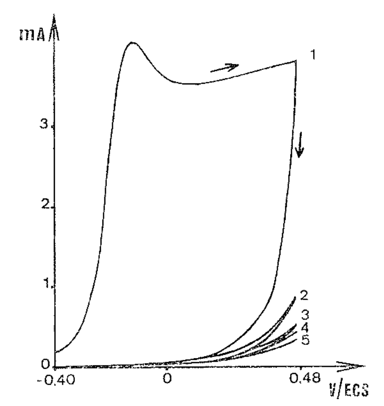


Fig. 2. — Passivation progressive de l'électrode de hafnium dans $HClO_4$ 2M.
Durée de chaque rampe 4 s.
1-2-3-4-5, ordre chronologique des cycles.

Une surface de hafnium fraîchement décapée, trempée dans $HClO_4$ 4 M, prend un potentiel de -600 m V/ECS qui évolue ensuite pour se stabiliser à $+200$ m V/ECS au bout de 30 mn.

A ce potentiel la vitesse de la réaction antagoniste $H^+ + e \rightleftarrows 1/2\ H_2$ est faible, la corrosion est à peu près nulle.

L'étude cinétique confirme les données thermodynamiques, ainsi sur la courbe n° 1 on peut voir que le domaine d'activité électrochimique est plus large pour les pH élevés.

Les voltammogrammes obtenus en milieu perchlorique 4 M, montrent en oxydation la formation irréversible d'une couche d'oxyde (*fig.* 2) et quelles que soient les conditions de balayage, l'électrode finit toujours par se désactiver après un nombre de cycles plus ou moins grand.

En milieu acide il faut tenir compte de l'équilibre de dissociation de l'acide fluorhydrique :

$$\mathrm{HF} \rightleftarrows \mathrm{F^-} + \mathrm{H^+},$$

$$\log \frac{\mathrm{F^-}}{\mathrm{HF}} = -3{,}18 + \mathrm{pH}.$$

On voit donc qu'en dessous de pH 3, c'est l'espèce moléculaire HF qui prédomine. James [6] a montré que la dissolution de Hf dans des solutions d'acide fluorhydrique 0,05 à 0,1 N mettent en jeu l'espèce HF selon :

$$\mathrm{Hf}+4\,\mathrm{HF} \rightleftarrows \mathrm{HfF_4}+2\,\mathrm{H_2}$$

et que l'acide non dissocié n'attaque pas la couche protectrice mais diffuse à travers celle-ci.

L'influence des fluorures est sensible aussi bien en oxydation qu'en réduction. Cette influence est d'autant plus marquée que l'électrode est moins oxydée. En effet, à partir d'une certaine épaisseur d'oxyde, le flux de diffusion des fluorures vers le métal devient nul.

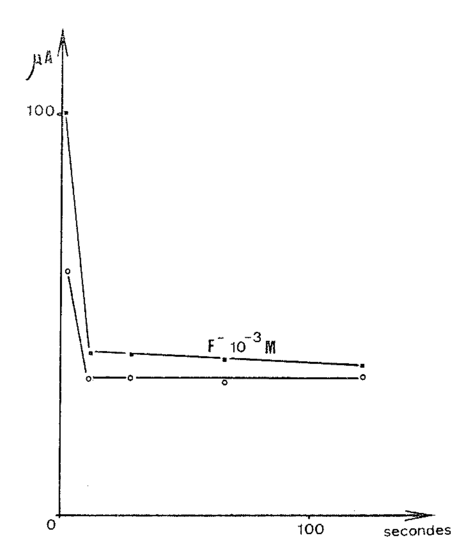


Fig. 3. — Intensité à la borne anodique en fonction de la durée de balayage.
Étendue de balayage −1 100, −150 mV/ECS.
Électrolyte de base $HClO_4$ 4M : ○○○○;
Électrolyte de base+F^- 10^{-3} M - - - - -.

Le voltammogramme se présente comme une courbe monotone, c'est-à-dire sans pic de courant. En prenant comme bornes de balayage −1 100, −150 mV/ECS nous trouvons que la valeur de réduction à −1 100 mV comme celle du courant d'oxydation à −150 mV augmente avec la vitesse de balayage quand l'électrolyte ne contient pas de fluorures.

On ne vérifie cependant pas la loi de variation $I = K\sqrt{v}$.

L'addition de fluorures provoque aux deux bornes une augmentation de courant, mais alors que cette augmentation est d'autant plus grande que la vitesse de balayage est grande à la borne anodique, on observe le phénomène inverse à la borne cathodique, ceci s'illustre sur la figure 3. On déduit donc qu'avec une détection rapide il faudra échantillonner la valeur en courant à la borne anodique.

Cet accroissement de courant dû à la présence des fluorures peut être utilisé pour leur détection. L'électrolyte de base sera de l'acide perchlorique contenant une faible quantité de fluorures (10^{-4} M) pour maintenir l'activité électrochimique de l'électrode.

Dans nos essais nous avons utilisé une cellule dont le schéma de principe a été précédemment décrit (1). Cette cellule est alimentée par des tubes de polyéthylène, son volume interne est de 0,1 cm^3. Il y circule un courant d'électrolyte de 60 cm^3/h et l'électrode fait 18 mm^2 de surface.

Compte tenu de nos observations le meilleur bornage semble être :

Borne anodique +200 mV/ECS;

Borne cathodique −400 mV/ECS;

Echantillonnage de courant à +200 mV/ECS.

Pour avoir une ligne de base stable, nous sommes limités à un optimum correspondant à une durée de rampe de balayage de l'ordre de 4 à 6 s, dans un électrolyte de base constitué par de l'acide perchlorique 4 M.

Dans les conditions définies ci-dessus, nous avons détecté les fluorures à la concentration minimale de 5.10^{-6} M en moins d'une minute soit environ six voltamogrammes successifs. Le facteur temps de détection est donc notablement amélioré par rapport aux travaux antérieurs.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) M. Bonnemay, F. Landon, J.-P. Laverge et J. Royon, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 863.
(2) M. Bonnemay, F. Landon, J.-P. Laverge et J. Royon, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 347.
(3) J. Deruelle, *Mémoire d'ingénieur CNAM*, 1974.
(4) *Stability constants of Metal Ion Complexes* (*The Chemical Society*, 1964).
(5) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibre électrochimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
(6) W. J. James, M. E. Straumanis et J. W. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 108, n° 8, 1961, p. 168.

M. B., J. D. et J. R. :
Laboratoire d'Électrochimie
du Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin*,
75003 *Paris;*

F. L. :
Établissement central de l'Armement,
16 bis, *avenue Prieur-de-la-Côte-d'Or*,
94110 *Arcueil*.

MÉTALLURGIE. — *Sur l'étude par mesures d'amortissement interne de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ des aciers à 7,1 % de chrome.* Note (*) de MM. **Gérard Moulin, Saad Anis Rizkallah**, Mme **Louisette Priester** et M. **Bernard Dubois**, présentée par M. André Guinier.

La transformation au chauffage $\alpha \rightarrow \gamma$ d'un acier à 7,1 % Cr a été étudiée par détermination du frottement interne en liaison avec l'observation micrographique.

Les courbes d'amortissement interne en fonction de l'amplitude de déformation sont caractéristiques de la phase ferritique; leurs évolutions peuvent être reliées aux changements microstructuraux, observés à température ambiante, après traitement thermique en domaine ($\alpha + \gamma$); elles renseignent ainsi sur la cinétique de la transformation au chauffage.

Nous avons étudié l'amortissement interne d'alliages contenant $7{,}1.10^{-2}$ de chrome, 30.10^{-6} de carbone, 20.10^{-6} d'azote et 100.10^{-6} d'oxygène. Les échantillons se présentent sous la forme de lames de $70 \times 10 \times 0{,}5$ mm^3 et les mesures sont effectuées au pendule de Collette à la fréquence de 0,56 Hz.

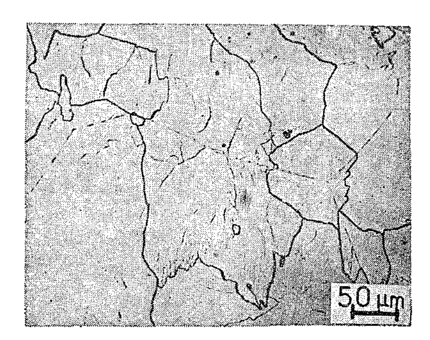


Fig. 1. — Structure de trempe de l'acier à 7,1 % Cr; on remarque la trace des anciens joints B.

Nous avons tout d'abord distingué deux états microstructuraux différents de l'alliage monophasé :

— une ferrite dite « massive » possédant une quantité relativement importante de dislocations (*fig.* 1);

— une ferrite dite « équiaxe » à faible densité de dislocations (*fig.* 2).

Les études récentes effectuées sur les alliages fer-chrome [(1), (2), (3)] indiquent que la première microstructure se forme par trempe depuis le domaine austénitique : dans cette ferrite massive, il est d'ailleurs possible d'observer la trace des anciens joints γ (*fig.* 1). La ferrite équiaxe s'obtient après déformation et recuit en phases α à 780°C; elle est parfaitement recristallisée, sa densité en dislocations est nettement plus faible que dans la microstructure massive, la trempe depuis 780°C ne faisant pas intervenir de transformations de phase.

Les courbes de la figure 3 représentent les variations d'amortissement interne en fonction de l'amplitude de déformation pour les deux échantillons précédents. Dans le domaine d'amplitudes choisi, la variation de l'amortissement indique que l'on est en présence d'un phénomène d'hystérésis en relation avec le mouvement des dislocations. Les valeurs de Q^{-1} sont beaucoup plus faibles pour la ferrite massive que pour la ferrite équiaxe : cette constatation peut être attribuée à la grande densité de dislocations de la ferrite



Fig. 2. — Aspect de la ferrite « équiaxe » recristallisée à 780°C.

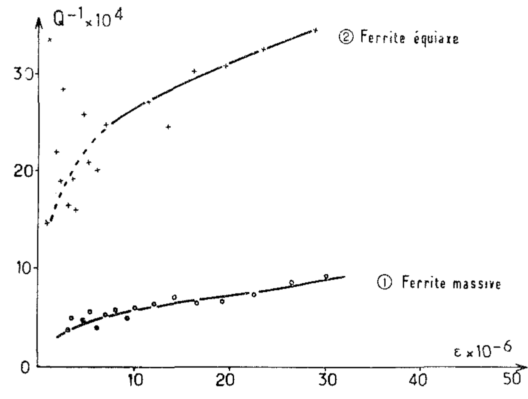


Fig. 3. — Frottement interne de l'alliage à 7,1 % Cr :
(1) après trempe depuis le domaine B (cf. *fig.* 1);
(2) après trempe, écrouissage et recristallisation en B (cf. *fig.* 2).

massive, ces dislocations ne peuvent se mouvoir, soit du fait de leurs interactions mutuelles, soit du fait de leur ancrage par les atomes de carbone en solution solide.

Nous avons ensuite étudié la répercussion sur le frottement intérieur de la transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$, sachant que l'austénite formée au chauffage s'enrichit en carbone et se transforme par trempe en une martensite en lattes très riche en dislocations alors que la ferrite non transformée s'appauvrit simultanément en carbone et en dislocations.

— Après 2 mn à 850°C, la quantité de martensite présente dans l'alliage est faible (*fig.* 4), les valeurs de Q^{-1} augmentent remarquablement par rapport à celles correspondant à la ferrite « massive » homogène obtenue par trempe depuis γ (*fig.* 6).

— Après 2 h à 850°C, la phase martensitique est prépondérante (*fig.* 5) le frottement interne est alors très faible et indépendant de l'amplitude dans la gamme étudiée.

Ces observations traduisent bien le fait qu'un maintien en domaine biphasé conduit simultanément à un rassemblement des atomes de carbone dans l'austénite et une diminution de la densité de dislocations dans la ferrite ce qui rend possible le déplacement



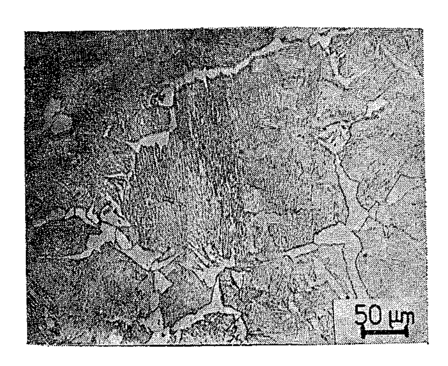
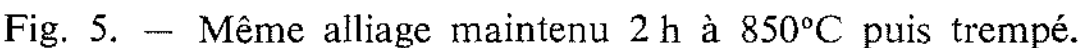


Fig. 4　　　　Fig. 5

Fig. 4. — Microstructure de l'alliage maintenu 2 mn à 850°C et trempé.
Fig. 5. — Même alliage maintenu 2 h à 850°C puis trempé.



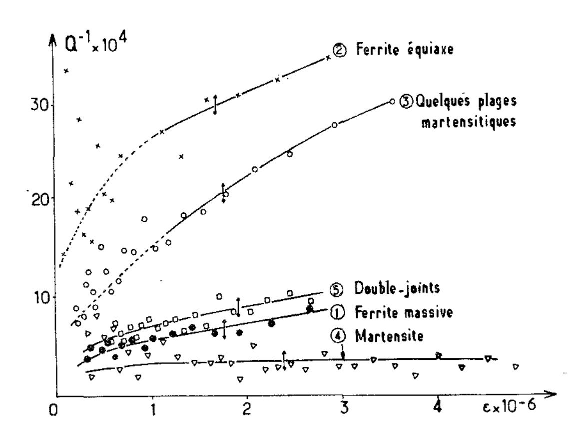


Fig. 6. — Amortissement interne de l'acier à 7,1 % Cr dans différents états structuraux. On note l'importance du temps de maintien à 850°C.

des dislocations dans la phase ferritique. On comprend pourquoi l'amortissement interne témoigne de l'avancement de la réaction, il diminue quand la proportion en martensite provenant de l'austénite de « réversion » augmente.

L'influence sur le frottement interne des changements microstructuraux nécessite même l'observation à l'échelle de la microscopie électronique. En effet, si un échantillon d'alliage fer-chrome est porté à 850°C sans maintien puis trempé, aucune évolution appréciable de la microstructure n'est observable en microscopie optique; mais une étude appro-

fondie en microscopie électronique sur lames minces révèle la présence de « double-joints » ou « ledges », zones interfaciales riches en précipités de $M_{23}C_6$ (*fig.* 7) [4]. Là encore, l'augmentation de l'amortissement est fonction de la migration des atomes de carbone qui quittent la phase ferritique pour se rassembler dans les « ledges » permettant un désancrage des dislocations.

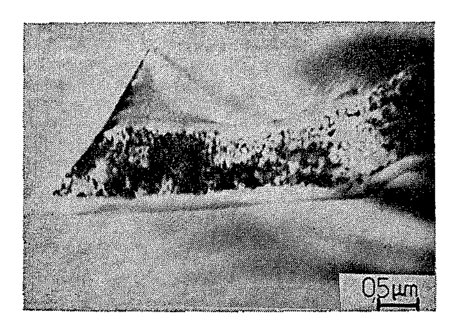


Fig. 7. — Mise en évidence de précipités dans les « double-joints » obtenus par traitement très court à 850°C puis trempé.

En conclusion, nous avons mis en évidence le rôle essentiel de la structure sur le frottement interne et, donc, la possibilité de suivre la cinétique et les mécanismes d'une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ par les variations de Q^{-1}. Cette exploitation du frottement interne s'appuie sur la différence de solubilité du carbone dans les phases austénitique et ferritique qui va de pair avec la différence de densités de dislocations dans les deux phases.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

[1] A. M. Huntz, P. Guiraldencq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. Sci. Rev. Mét.* 66, 1969, p. 85.

[2] M. Lacoude et C. Goux, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.

[3] P. Poyet, P. Guiraldencq et J. Hochmann, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 69, 1972, p. 775.

[4] G. Moulin, L. Priester et P. Lacombe, *Mém. Sci. Rev. Mét.* (à paraître).

G. M. et L. P. :
Laboratoire de Métallurgie physique,
Université Paris-Sud,
Bât. 413,
91405 *Orsay;*

S. A. R. et B. D. :
Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés émulsifiantes des copolymères séquencés. Émulsions du type eau dans eau.* Note (*) de MM. **Mario Ossenbach-Sauter** et **Gérard Riess**, présentée par M. Georges Champetier.

Des émulsions du type eau-eau ont été obtenues pour le système formé par deux homopolymères hydrosolubles incompatibles : le poly (oxyéthylène) et le poly (chlorure de 2 vinylpyridinium). L'étude du diagramme des phases a permis de définir la zone d'incompatibilité et la formation de coacervat en milieu aqueux.

L'addition au coacervat de copolymère séquencé correspondant poly (chlorure de 2 vinylpyridinium-*b*-oxyde d'éthylène) a conduit par réduction de la taille des particules dispersées à des émulsions stables eau dans eau. Le caractère émulsifiant des copolymères séquencés a ainsi pu être confirmé.

Il est actuellement bien connu que les copolymères séquencés et greffés jouent suivant la nature de leurs séquences le rôle d'émulsifiant du type huile-huile ou huile-eau. Des émulsions du type huile-huile ont ainsi été décrites par Molau (1) pour un système formé par deux polymères incompatibles et du copolymère séquencé correspondant en présence d'un solvant commun.

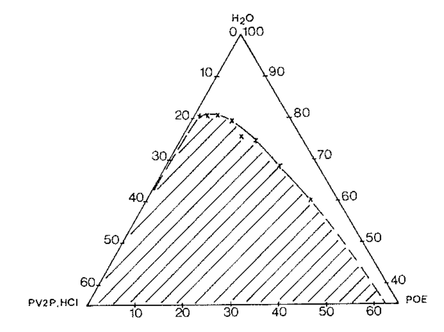


Fig. 1. — Diagramme de phase du système : (PV2P, HCl)—POE—H_2O.
Limite de compatibilité à 30°.

Des émulsions du type huile-huile ont également pu être obtenues en utilisant des copolymères séquencés poly (styrène-*b*-isoprène) comme émulsifiants en présence d'hexane et de diméthylformamide, solvants non miscibles et sélectifs de chaque séquence (2)

De façon analogue, des copolymères comportant une séquence hydrophile et une séquence hydrophobe ont permis de préparer des émulsions eau dans huile et huile dans eau. Les études systématiques effectuées dans ce domaine ont permis d'établir les corrélations entre les propriétés des émulsions et les caractéristiques des copolymères (3).

En nous basant sur le principe proposé par Molau (4), il nous a paru intéressant d'étendre l'étude du pouvoir émulsifiant aux copolymères renfermant deux séquences hydrophiles de nature différente en vue de préparer des émulsions eau-eau.

Le système comprendra par conséquent deux polymères hydrosolubles incompatibles A et B donnant lieu à une séparation de phase en milieu aqueux, l'émulsification d'un tel système pouvant être assurée par un copolymère séquencé A — B.

Dans la présente communication, nous nous proposons ainsi de montrer le pouvoir émulsifiant de copolymères séquencés poly (chlorure de vinylpyridinium-*b*-oxyde d'éthylène)

en présence des homopolymères correspondants poly (chlorure de vinylpyridinium) et poly (oxyéthylène).

1. Préparation et caractéristiques des polymères. — La poly (2-vinylpyridine) (PV2P) est préparée par voie anionique selon des méthodes désormais bien connues ([5]). La masse moléculaire de ce polymère a été déterminée par viscosimétrie dans le benzène à 25°C en utilisant la relation

$$[\eta] = 17.10^{-5}\,\overline{M}_w^{0,64}$$

proposée par S. Arichi ([6]).

La quaternisation de ce polymère est ensuite effectuée par l'acide chlorhydrique gazeux en milieu THF. Après séchage poussé sous vide, le taux de quaternisation est déterminé soit par dosage de chlore après minéralisation, soit par titration potentiométrique.

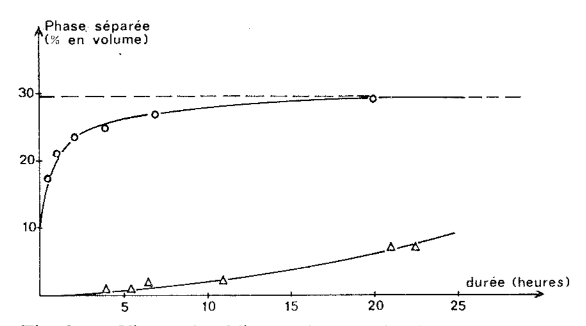


Fig. 2. — Vitesse de sédimentation des émulsions eau-eau.
○ Essai sans copolymère, △ Émulsion stabilisée par du copolymère.

On trouve ainsi un taux de quaternisation de 88 % molaire. L'échantillon quaternisé sera désigné par (PV2P, HCl).

Le polyoxyéthylène (POE) est un produit commercial (Prolabo-polyéthylène glycol pour la chromatographie en phase gazeuse — 20 000). La masse moléculaire de ce polymère a été déterminée par viscosimétrie dans le benzène à 20° en utilisant la relation

$$[\eta] = 48.10^{-5}\,\overline{M}_n^{0,68}$$

proposée par C. Sadron et P. Rempp ([7]).

Le copolymère poly (2 vinylpyridine-*b*-oxyde d'éthylène) Cop (PV2P-POE) a été synthétisé par voie anionique en milieu THF en utilisant le diphényl-méthylpotassium comme amorceur. La polymérisation de la première séquence poly 2-vinylpyridine est effectuée à basse température (−70°C) et celle de la séquence oxyde d'éthylène à température ambiante pendant 48 h. Ce mode opératoire est donc similaire à celui proposé récemment par Gallot et coll. ([8]).

Ce copolymère peut être caractérisé en connaissant la masse moléculaire de la première séquence et la composition globale déterminée par spectroscopie ultraviolette à 263 nm en milieu $CHCl_3$ ou bien par analyse élémentaire.

La quaternisation de ce copolymère est effectuée comme mentionné précédemment. Il sera désigné dans la suite de l'étude par Cop (PV2P, HCl-POE).

Les caractéristiques des différents polymères sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I

Caractéristiques des polymères
Valeurs calculées sur la base de M *et du taux de quaternisation*

Polymère	Masse moléculaire	Taux de quaternisation (%)	Taux de POE (%)
PV2P	$\overline{M}_w = 27\,200$	–	–
(PV2P, HCl)	$\overline{M}_w = 35\,500$	88	–
POE	$\overline{M}_n = 16\,200$	–	100
Cop (PV2P–POE)	$\overline{M}_w = 45\,400$	–	64,5
Cop (PV2P, HCl–POE)	$\overline{M}_w = 51\,000$	100	57,4

2. DIAGRAMME DE PHASES. — Le POE et le (PV2P, HCl), bien qu'étant tous les deux solubles dans l'eau, conduisent, en raison de leur incompatibilité, à une séparation de phases. Celle-ci étant fonction entre autres de la concentration, nous avons indiqué dans la figure 1 à titre d'exemple le domaine d'incompatibilité pour le système

$$\text{POE}-(\text{PV2P},\ \text{HCl})-H_2O \text{ a } 30^\circ\text{C}.$$

Pour des concentrations correspondant au domaine hachuré, il se forme un coacervat, c'est-à-dire qu'on observe une séparation du système en deux phases dont l'émulsification est relativement facile étant donné les densités similaires des phases. La stabilité de cette émulsion est cependant très faible et la phase contenant le (PV2P, HCl) sédimente plus ou moins vite, suivant la viscosité du milieu.

3. ÉMULSIONS EAU-EAU. — Par analogie au système proposé par Molau, il a été possible d'obtenir une stabilisation relative des émulsions du coacervat et une réduction importante de la taille des gouttelettes de ces émulsions en ajoutant le copolymère séquencé (PV2P, HCl-POE).

En conservant la même proportion d'eau, soit 60 et 40 % de polymère au total, on a préparé d'une part un mélange ne comportant que les homopolymères PV2P, HCl et POE (essai témoin) et d'autre part des mélanges

$$(\text{PV2P},\ \text{HCl})-\text{POE}-\text{Cop}(\text{PV2P, HCl}-\text{POE}).$$

Pour tous ces essais, le rapport pondéral (PV2P, HCl)/POE est constant et égal à 85/15, la PV2P, HCl étant sous forme d'homopolymère ou de copolymère.

La figure 2 montre la vitesse de sédimentation des émulsions, représentée par le pourcentage de volume (par rapport au volume total) de la phase POE qui se sépare en fonction de la durée, pour l'essai témoin et pour l'émulsion préparée en présence de copolymère. Il apparaît ainsi une nette amélioration de la stabilité pour l'émulsion préparée en présence de copolymère.

Nervo [9], ayant montré que la stabilité d'une émulsion est essentiellement fonction de la taille des particules dispersées, il était intéressant de suivre cette évolution en fonction du taux de copolymère.

A titre d'exemple, nous avons ainsi étudié le mélange de composition brute 60 % d'eau – 40 % de polymères au total, de rapport global (PV2P, HCl)/POE = 64,5/35,5, dans lequel nous avons substitué progressivement les homopolymères par le copolymère.

La composition du mélange de polymères, ramené à 100 %, et la taille moyenne des particules déterminée sur microphotographie sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

Essai	Composition du mélange de polymères (*) (PV2P, HCl) (%)	POE (%)	Cop (PV2P, HCl–POE) (%)	Taille moyenne des particules dispersées (μ)
1.........	35,5	64,5	0	~ 16
2.........	33,9	61,0	5,1	8-10
3.........	32,1	57,9	10,0	8-10
4.........	26,3	47,6	26,1	< 0,5

(*) Teneur globale de polymères par rapport à l'eau 40 %.
Valeurs de la composition ramenées à 100 %.

Il apparaît ainsi nettement une diminution de la taille des particules par addition de copolymères, notamment si la teneur de celui-ci atteint des valeurs de l'ordre de 25 % par rapport aux homopolymères.

En utilisant par ailleurs un colorant ionique sélectif de la phase PV2P, HCl, il a été possible de mettre en évidence le phénomène d'inversion de phase. Suivant le rapport (PV2P, HCl)/POE on peut ainsi obtenir des émulsions :

$$POE+H_2O \quad \text{dans} \quad (PV2P, HCl)+H_2O,$$

ou

$$(PV2P, HCl)+H_2O \quad \text{dans} \quad POE+H_2O.$$

CONCLUSION. – Cette étude a donc permis de confirmer le caractère émulsifiant des copolymères séquencés, en montrant que de tels copolymères comportant deux séquences hydrophiles de nature différente peuvent conduire à des émulsions stables du type eau-eau, qu'il est impossible à réaliser avec les tensioactifs classiques.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) G. E. MOLAU, *J. Polymer Sci.*, A 3, 1965, p. 1267 et A 3, 1965, p. 4235.
(2) J. PERIARD et G. RIESS, *Colloid and Polymer Sci.*, 253, 1975, p. 362.
(3) S. MARTI, J. NERVO et G. RIESS, *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, 58, 1975, p. 114.
(4) G. E. MOLAU, *Kolloid Z.-Z. Polymere*, 238, 1969, p. 493.
(5) P. GROSIUS, Y. GALLOT et A. SKOULIOS, *Makromol. Chem.*, 136, 1970, p. 191.
(6) S. ARICHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 439.
(7) C. SADRON et P. REMPP, *J. Polymer Sci.*, 29, 1958, p. 127.
(8) J. P. LINGELSER, P. MARIE et Y. GALLOT, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 579.
(9) J. NERVO, *Thèse*, Université du Haut-Rhin, 5 juillet 1976.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire « Plastiques »,
École supérieure de Chimie,
3, *rue Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étalonnage des spectres d'électrons (ESCA) : application au niobium et aux oxydes.* Note (*) de MM. **Roger Caillat**, **Rémy Fontaine**, Mlle **Lucette Fève** et Mme **Marie-Joseph Guittet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'utilisation d'une technique de compensation de l'effet de charge a permis de confirmer et de préciser les résultats d'un travail précédent sur le niobium et ses oxydes. Un étalonnage plus rigoureux a été rendu possible. La comparaison des conditions d'étalonnage utilisées par les différents auteurs fait apparaître un bon accord dans les deux cas où des valeurs ont été précédemment publiées : Nb et Nb_2O_5.

L'étalonnage en énergie des spectres de photoélectrons (méthode ESCA) présente des difficultés, particulièrement dans le cas des solides isolants. Plusieurs articles récents ont été consacrés à cette question. G. Johansson et coll. en ont fait une revue [1]. L'étalonnage secondaire utilisant la raie 1 *s* du carbone provenant de l'huile des pompes toujours présent

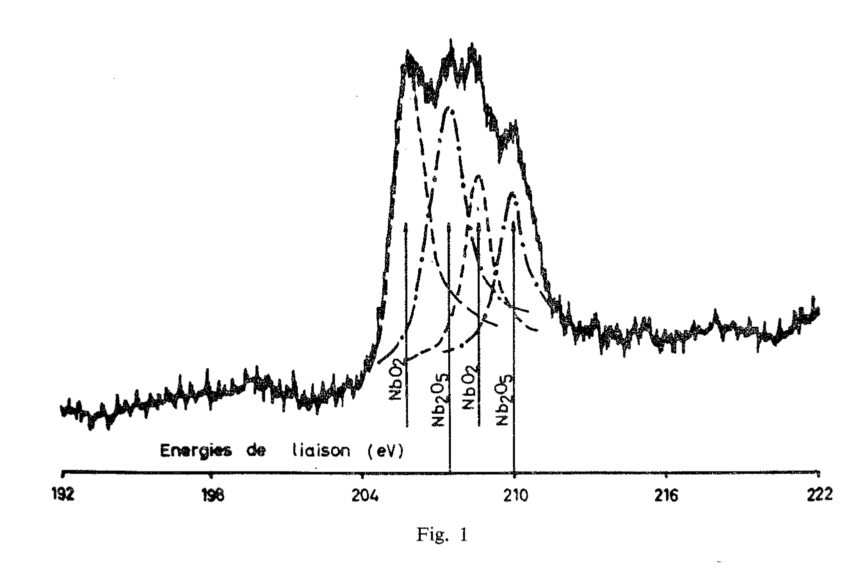


Fig. 1

sur l'échantillon a souvent été utilisé : *voir* par exemple [1], [2]. Il n'est cependant pas satisfaisant de prendre pour référence le signal émis par un élément dans un état physico-chimique qu'il est impossible de préciser. Ainsi dans le cas de notre appareillage, ce signal est généralement mal résolu.

L'utilisation du doublet intense $4f^{5/2}$ $4f^{7/2}$ de l'or ne présente pas cet inconvénient. Il est facile de recouvrir par pulvérisation sous vide le porte-échantillon d'une mince couche d'or qui fournit le signal d'étalonnage. Les valeurs absolues des énergies du premier terme de ce doublet ont fait l'objet de plusieurs déterminations [[1], [3], [4], [5]] qui ne sont malheureusement pas concordantes : elles sont comprises entre 82,8 et 84,3 eV. En fait cet inconvénient est mineur en ce qui concerne l'utilisation de l'ESCA à des fins analytiques

dans le cas d'échantillons conducteurs : il suffit d'indiquer la valeur choisie pour l'étalonnage du spectre. Nous avons retenu 83,8 eV ([1]). Les mesures de déplacement chimique sont évidemment indépendantes de ce choix.

Dans le cas des échantillons isolants, l'effet de charge déplace les spectres vers les énergies de liaisons croissantes et il est difficile de mesurer ce déplacement ([6]). Nous avons montré que l'utilisation d'un porte-échantillon creux peut réduire ou même annuler cet effet de charge ([7]).

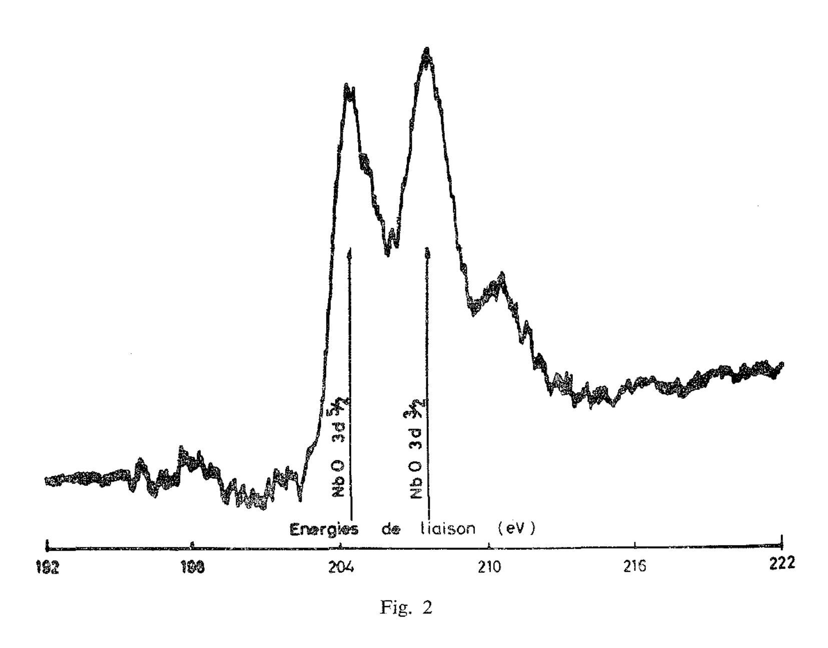


Fig. 2

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude du niobium et de ses oxydes que nous avions précédemment abordée ([8]). La technique expérimentale peut être simplifiée; par exemple, quelques cristaux de NbO_2 extraits du tube scellé où ils ont été formés peuvent être fixés très rapidement par un adhésif au fond de la cupule du porte-échantillon et immédiatement introduits sous vide dans le spectrographe; on minimise ainsi l'oxydation de NbO_2 à l'air. On peut alors observer un spectre ou apparaît entre 205 et 208 eV un signal complexe qu'il est possible d'analyser par déconvolution en deux doublets $3\,d^{3/2}$ et $3\,d^{5/2}$ (*fig.* 1); l'un est celui de Nb_2O_5; l'autre donne les énergies de liaisons correspondantes pour NbO_2. Dans la précédente étude nous avions tenté d'obtenir le spectre de ce composé en érodant la couche de Nb_2O_5 qui recouvre NbO_2 par bombardement ionique; l'évolution chimique de ces oxydes sous l'influence du bombardement des ions argon n'avait pas permis la détermination précise des énergies de liaison correspondant à NbO_2. Nous avons également montré que NbO_2 exposé à l'air, à la température ordinaire se recouvre progressivement d'une couche de Nb_2O_5 (*fig.* 2).

Le spectre de NbO obtenu selon la même technique ne nécessite aucune déconvolution.

Les précédentes observations ([8]) sur le déplacement chimique entre Nb, NbO, NbO_2 et Nb_2O_5 sont ainsi confirmées.

Compte tenu du choix de l'étalon (Au $4f^{7/2}$ = 83,8 eV) les valeurs des énergies de liaison $3d^{3/2}$ et $3d^{5/2}$ du niobium dans le métal et ses oxydes, deviennent les suivantes :

	Nouvelles valeurs		Anciennes valeurs (8)	
	$3d^{5/2}$	$3d^{3/2}$	$3d^{5/2}$	$3d^{3/2}$
Nb	202,4	203,6	205,0	206,2
NbO	204,5	205,0	206,5	208,4
NbO_2	205,9	207,4	208,7	210,2
Nb_2O_5	207,4	207,8	210,2	210,3

Dans le cas du niobium et de Nb_2O_5, Novakov (9) et Bahl (10) ont publié des valeurs peu différentes, respectivement : 201 et 205; 206,8 et 209 (9), 202 et 204,7; 207,2 et 209,9 (10).

On peut remarquer que Novakov a choisi la valeur de 284 eV pour la raie 1 *s* du carbone, alors que la valeur 285 eV est plus généralement admise.

(*) Séance du 31 mai 1976.

(1) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson et R. Nilsson, *J. Electron. Spectrosc.*, 2, 1973, p. 295.
(2) J. P. Contour et G. Mouvier, *J. Electron. Spectrosc.*, 7, 1975, p. 85.
(3) Gunnar Schön, *J. Electron. Spectrosc.*, 1, 1972-1973, p. 37.
(4) J. A. Bearden et A. F. Burr, *Rev. Modern Phys.*, 39, n° 1, 1967, p. 125.
(5) K. S. Kim, T. J. O'Leary et N. Winograd, *Anal. Chem.* 45, n° 13, 1973, p. 2214.
(6) H. Ebel et M. F. Evel, *J. Electron. Spectrosc.*, 3, 1974, p. 169.
(7) L. Fève R. Fontaine, R. Caillat et M. Cassir, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1029.
(8) R. Caillat, R. Fontaine, L. Fève et M. J. Guittet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 189.
(9) T. Novakov et R. H. Gevalle, *Solid State Communication*, 10, 1972, p. 225.
(10) M. K. Bahl, *J. Phys. F.-Métal Phys.*, 4, 1974, p. 497.

Centre d'Études Nucléaires
de Fontenay-aux-Roses,
Section de Chimie
Analytique appliquée,
B.P. n° 6,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par R.P.E. de l'ion O_2^- dans quelques apatites oxygénées.*

Note (*) de MM. **Christian Rey**, **Jean-Christian Trombe** et **Jacques Dugas** (1), présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par RPE de l'ion superoxyde O_2^- contenu dans diverses apatites oxygénées phospho et arsénio alcalino terreuses conduit les auteurs à proposer un modèle précisant la position et les orientations possibles de cet ion dans la structure.

On sait qu'il est possible d'introduire dans les tunnels de la structure apatitique diverses espèces oxygénées (O^{2-}, O_2, OH^-, O_2^- ...) (2). Certaines de ces espèces sont paramagnétiques et peuvent être étudiées par RPE : c'est notamment le cas de l'ion superoxyde O_2^- qui a été identifié dans les apatites oxygénées phosphocalciques (3).

Nous exposons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus par RPE sur des phospho ou arsénio apatites oxygénées calciques, strontiques et barytiques, et qui permettent de proposer une position et deux orientations probables de l'ion superoxyde dans les tunnels du réseau apatitique.

Toutes les apatites oxygénées étudiées dans cette Note ont été préparées par une méthode de double décomposition en présence d'eau oxygénée à trente volume (4).

Les spectres de RPE ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre homodyne soit à la température ambiante, soit à la température de l'azote liquide. Ils présentent une forme caractéristique qui traduit l'existence d'un « tenseur g » anisotrope. Les composantes de ce tenseur dans les différentes apatites étudiées sont reportées dans le tableau. Quelle que

TABLEAU

Apatite	Phospho-calcique	Phospho-strontique	Phospho-barytique	Arsénio-calcique	Arsénio-strontique	Arsénio-barytique
g_z	$2,05_8$	$2,08_1$	$2,14_7$	$2,06_2$	$2,09_0$	$2,15_8$
$g_x = g_y$	$2,00_3$	$2,00_2$	$1,99_8$	$2,00_1$	$2,00_1$	$1,99_9$

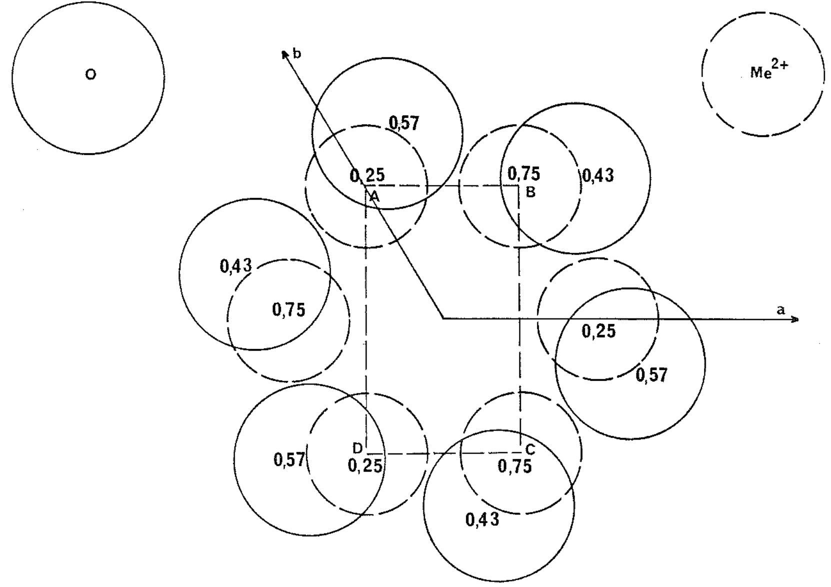
Électron libre : $g_e = 2,0023$.

soit la matrice apatitique considérée, les valeurs de ces composantes sont en accord avec l'attribution à l'ion O_2^- du signal observé. Cependant, les composantes g_x et g_y ne sont pas résolues; dans tous les cas, leurs valeurs sont très voisines de celle de l'électron libre g_e. La composante g_z est bien séparée. Sa valeur est toujours supérieure à g_e, elle dépend du réseau hôte et croît lorsqu'on substitue dans une même série (phosphate ou arséniate) le calcium par le strontium ou le baryum. De même elle est plus élevée dans les apatites arséniées que dans les apatites phosphorées.

Ces résultats peuvent s'interpréter à partir du modèle théorique de l'ion O_2^- piégé dans différentes matrices.

Cet ion a fait l'objet de nombreuses études par RPE, en particulier celles de Kanzig et coll. (5).

A l'état libre, il possède un électron célibataire situé sur l'orbitale π_g^* doublement dégénérée. Placé dans un champ cristallin axial tel que celui qui règne dans les tunnels des apatites, sa configuration électronique dépend de l'angle θ que fait cet ion avec l'axe du champ cristallin. Lorsque l'ion est parallèle au champ cristallin ($\theta = 0$), le niveau π_g^* reste doublement dégénéré, et la participation du moment orbital au « tenseur g » est importante : on a alors $g_z = 4$, $g_x = g_y = 0$ ([6]). Par contre, lorsque l'ion n'est plus parallèle



Projection, sur le plan de base 00.1 de la maille hexagonale, des atomes bordant les tunnels.

à l'axe du champ, il se produit une levée de dégénérescence du niveau π_g^* : la participation du moment orbital diminue alors considérablement et les valeurs du « tenseur g » se rapprochent de celle de l'électron libre.

Dans le cas des apatites oxygénées les valeurs du « tenseur g » observées expérimentalement (tableau) impliquent que l'ion moléculaire O_2^- soit incliné par rapport à l'axe c du champ cristallin. Cette observation permet de proposer un modèle structural de l'ion O_2^- dans la maille de l'apatite.

La position du centre de gravité de cet ion le long de l'axe c ne peut pas être établie expérimentalement. Cependant, des considérations structurales permettent de proposer une localisation qui apparaît comme la plus probable. On sait que les tunnels des apatites où se trouvent les ions O_2^- sont bordés d'une part par des ions Me^{2+} qui forment des triangles équilatéraux aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille et d'autre part par les atomes d'oxygène qui forment également deux triangles équilatéraux situés entre les plans des ions Me^{2+} (*fig.*).

La localisation du centre de gravité de l'ion O_2^- au niveau 1/4 peut être écartée : elle conduirait, en effet, à maintenir cet ion parallèle à l'axe c, par suite de la symétrie des forces d'attraction et de répulsion s'exerçant sur lui. Une position plus probable correspond à la localisation du centre de gravité au niveau 1/2 de la maille. En effet, on peut alors

proposer deux inclinaisons de l'ion O_2^- par rapport à l'axe *c* qui correspondent à des minimums d'énergie en le situant dans le plan ABCD (*fig.*), soit parallèlement à la direction BC ($\theta = 90°C$), soit parallèlement à la direction AB ($\theta \simeq 33°$); dans ces deux cas l'orbitale π_{gx}^* de l'ion O_2^- subit des attractions maximales sensiblement équivalentes de la part des cations voisins. Toutefois, lorsqu'on considère les interactions de l'orbitale π_{gy}^* de cet ion avec les atomes d'oxygène, il semble que la première orientation ($\theta = 90$) où l'ion O_2^- est emprisonné à l'intérieur de l'hexagone gauche formé par les atomes d'oxygène soit énergétiquement moins favorable que la seconde ($\theta \simeq 33°$).

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) Détaché en Coopération de l'Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.

(2) C. Rey, J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1081.

(3) J. .C Gourdon, C. Rey, C. Chachaty, J. C. Trombe et J. Pescia, *Comptes rendus*, 276, série B, 1973, p. 559.

(4) C. Rey, J. C. Trombe et G. Montel (à paraître).

(5) W. Kanzig et M. H. Cohen, *Phys. Rev. letters*, 3, (II), 1969, p. 509.

(6) P. W. Atkins et M. C. R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, 1967, Elsevier, Amsterdam.

C. R. et J.-C. T. :
Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Laboratoire de Physicochimie des Solides,
et des Hautes Températures,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

J. D. :
Université Mohamed V,
Faculté des Sciences,
Département de Physique,
avenue Moulay-Chérif,
Rabat,
Maroc.

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxynitrures à structure* $K_2SO_4\beta$. *Les composés* $LnEu^{II}SiO_3N$ (Ln = La, Nd, Sm). Note (*) de M. **Roger Marchand**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé une nouvelle série d'oxynitrures de formule $LnEu^{II}SiO_3N$ (Ln = La, Nd, Sm). Une méthode originale faisant intervenir une réaction d'oxydo-réduction *in situ* permet d'obtenir le degré II de l'europium à partir de Eu_2O_3. Nous l'avons appliquée également à la préparation de l'orthosilicate $Eu_2^{II}SiO_4$. Ces composés sont isotypes de $K_2SO_4\beta$.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit les oxynitrures de formule

$$Ln_2\,AlO_3N\ (Ln = La,\ Nd,\ Sm)$$

ils sont isotypes de K_2NiF_4, les ions Al^{3+} occupant les sites de coordinence octaédrique.

Nous nous sommes intéressé, dans le présent travail, à la préparation d'une autre série d'oxynitrures, de formule $LnEu^{II}SiO_3N$, qui correspondent aux précédents par la substitution couplée

$$Ln^{3+} + Al^{3+} = Eu^{2+} + Si^{4+};$$

le remplacement de l'aluminium par le silicium devant s'accompagner, à cause de la tétracoordinence de ce dernier, d'un changement de type structural.

Les composés $LnEu^{II}SiO_3N$ (Ln = La, Nd, Sm) ont été préparés à partir de mélanges stœchiométriques d'oxydes de lanthanides et de nitrure de silicium

$$3\,Eu_2^{III}O_3 + 3\,Ln_2O_3 + 2\,Si_3N_4 \;\rightarrow\; 6\,Ln^{II}SiO_3N + N_2^{\uparrow}.$$

Cette méthode originale, qui met en jeu *in situ* la réaction d'oxydo-réduction

$$3\,Eu^{3+} + N^{3-} \;\rightarrow\; 3\,Eu^{2+} + 1/2\,N_2^{\uparrow}$$

permet d'éviter l'utilisation d'oxyde EuO.

Les mélanges, pastillés sous 15 t/cm² sont placés, sous atmosphère d'azote, en tubes de nickel scellés; on protège les pastilles du contact avec le nickel par une mince feuille de molybdène. Le four est préalablement porté à la température de 1 350°C et la durée de chauffage est de 6 h.

TABLEAU I

$LnEu^{II}SiO_3N$	La	Nd	Sm	$Eu^{II}SiO_4$
a (Å)	7,121 (4)	7,06	7,04	7,137
b (Å)	5,641 (3)	5,64	5,62	5,665
c (Å)	9,774 (5)	9,68	9,605	9,767
c/b	1,733	1,716	1,709	1,724
V (Å³)	393	385	380	395

Les oxynitrures ainsi obtenus sont des poudres de couleur jaunâtre, stables à l'air ambiant. Ils cristallisent dans le système orthorhombique et sont isotypes de $K_2SO_4\beta$ (groupe spatial pnma – Z = 4). Ils présentent également une isotypie avec la variété

de haute température de l'orthosilicate $Eu^{II}SiO_4$ [2], duquel on peut d'ailleurs les faire dériver par la substitution couplée $N^{3-}/O^{2-} - Ln^{3+}/Eu^{2+}$.

Le tableau I donne les caractéristiques des composés $LnEu^{II}SiO_3N$ (Ln = La, Nd, Sm), comparées à celles de $Eu^{II}SiO_4$ de haute température. La valeur du rapport des paramètres *c*/*b* traduit la déformation de la maille pseudo-hexagonale qui augmente lorsqu'on passe du lanthane au samarium.

Nous indiquons dans le tableau II le diagramme de poudre de $LaEu^{II}SiO_3N$.

TABLEAU II

$LaEu^{II}SiO_3N$

h k l	d_{calc}(Å)	d_{obs}(Å)	I/I_0
0 0 2	4,887	4,89	tf
0 1 1	4,886		
1 1 1	4,029	4,035	m
1 0 2	4,029		
2 0 0	3,561	3,559	ttf
2 0 1	3,345	3,345	ttf
1 1 2	3,279	3,282	AF
2 1 0	3,011	3,012	f
1 0 3	2,963	2,966	f
2 1 1	2,878	2,878	F
2 0 2	2,878		
0 2 0	2,821	2,821	TF
0 1 3	2,821		
2 1 2	2,563	2,562	tf
2 0 3	2,404	2,405	f
1 2 2	2,311	2,308	m
1 0 4	2,311		
3 0 1	2,307		
2 2 0	2,211	2,210	tf
2 1 3	2,211		
2 2 1	2,156	2,157	tf
1 1 4	2,139	2,138	f
3 1 1	2,135		
3 0 2	2,135		
1 2 3	2,043	2,042	f
2 0 4	2,015	2,014	m
2 2 2	2,014		
3 0 3	1,919	1,919	ttf
1 0 5	1,885	1,885	f
2 2 3	1,829	1,829	f
1 1 5	1,788	1,785	m
1 2 4	1,788		
1 3 1	1,787		
3 2 1	1,786		
4 0 2	1,673	1,672	f
4 1 1	1,673		
2 1 5	1,640	1,639	tf
2 2 4	1,639		
2 3 1	1,639		
3 1 4	1,630	1,629	m
0 3 3	1,629		
0 0 6	1,629		
1 2 5	1,567	1,568	tf
1 1 6	1,529	1,528	ttf

Avec les lanthanides de rayon ionique inférieur à celui du samarium et dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas observé de phase similaire; on trouve alors des mixtes dans lesquels l'orthosilicate $Eu^{II}SiO_4$ est prépondérant.

$Eu^{II}SiO_4$ peut aussi être préparé selon la méthode décrite précédemment :

$$6\,Eu_2^{III}O_3 + Si_3N_4 + 3\,SiO_2 \rightarrow 6\,Eu_2^{II}SiO_4 + 2\,N_2\uparrow.$$

On obtient dans ces conditions, non pas la variété existant normalement à température ambiante, qui est de symétrie monoclinique, de même structure que $Ca_2SiO_4\beta$ [2], mais la variété orthorhombique de type $K_2SO_4\beta$; cette dernière peut en effet être stabilisée

en dessous de la température de transition de 165°C (2) par la présence de faibles quantités d'europium trivalent (3). Nous avons effectué une détermination complète de sa structure sur monocristal (4).

Dans les oxynitrures $LnEu^{II}SiO_3N$ interviennent des tétraèdres isolés (SiO_3N); l'obtention d'un des composés de la série sous forme monocristalline devrait permettre, grâce à l'examen des longueurs de liaisons autour du silicium, de placer l'azote dans la structure, statistiquement ou au contraire de facon ordonnée dans une des positions 4 *c*.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) R. Marchand, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 329.
(2) G. Busch, E. Kaldis, R. Verreault et J. Felsche, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 9.
(3) E. Kaldis, P. Streit et P. Wachter, *J. Phys. chem. Solids*, 32, 1971, p. 159.
(4) P. L'Haridon, R. Marchand et Y. Laurent, (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale C,
U.E.R. « Structure et Propriétés de la Matière »,
avenue du Général Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle condensation pour des sels du niobium V : les nonaniobates de tétraméthyl et de tétraéthylammonium.* Note (*) de M. **Alain Marty**, Mlle **Kaïssa Abdmeziem** et M. **Bernard Spinner**, présentée par M. Georges Champetier.

C'est une nouvelle condensation du niobium V que les auteurs ont caractérisé pour des sels de tétraméthyl et éthylammonium : il s'agit de nonaniobates dont les ions sont $H_4Nb_9O_{27}^{5-}$ et $H_3Nb_9O_{27}^{6-}$. Ces sels, particulièrement solubles, ont été caractérisés par diffraction X et spectroscopie infrarouge,

Ce n'est que récemment, en substituant au cation alcalin un cation plus volumineux, qu'ont été synthétisés les premiers niobates solubles à la fois dans l'eau et dans les solvants non aqueux. Ce sont les dodécaniobates 8/12 de tétraméthylammonium et 10/12 de tétraéthylammonium ([1]).

Cette propriété chimique, ouvrant la voie à de nouvelles méthodes de synthèse, a permis la préparation de deux nouveaux niobates.

Synthèses et analyses chimiques. — Les dodécaniobates 8/12 de tétraméthylammonium et 10/12 de tétraéthylammonium sont obtenus par réaction entre les hydroxydes de niobium V et de tétraméthyl (-éthyl)-ammonium ([1]).

Environ 5 g de niobate de tétraméthylammonium 8/12 sont solubilisés dans 100 cm³ d'alcool éthylique. Après un reflux de quelques heures, une solution claire est obtenue. L'addition de quelques gouttes d'eau est alors indispensable pour que précipite au bout de 24 h un solide blanc qui est recristallisé dans l'eau.

Dans le cas du niobate de tétraéthylammonium, la même synthèse nécessite un délai beaucoup plus long, un mois environ. Par contre, si l'alcool éthylique est remplacé par un alcool de degré supérieur (alcool butylique), le sel se forme en quelques heures.

Ces sels sont particulièrement solubles dans l'eau : on arrive à solubiliser sans chauffage environ 3 g dans 100 cm³. Leurs analyses chimiques conduisent aux rapports moléculaires expérimentaux suivants :

$$R_1 = \frac{[N(CH_3)_4]_2O}{Nb_2O_5} = 0{,}558 \pm 0{,}005 \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{H_2O}{Nb_2O_5} = 1{,}89 \pm 0{,}05,$$

$$R'_1 = \frac{[N(C_2H_5)_4]_2O}{Nb_2O_5} = 0{,}67 \pm 0{,}01 \quad \text{et} \quad R'_2 = \frac{H_2O}{Nb_2O_5} = 1{,}6 \pm 0{,}1,$$

et aux formules analytiques :

$$5[N(CH_3)_4]_2O, \quad 9\,Nb_2O_5, \quad 16\,H_2O \quad \text{et} \quad 6[N(C_2H_5)_4]_2O, \quad 9\,Nb_2O_5, \quad 15\,H_2O.$$

Les formules chimiques les plus simples qui rendent compte de ces résultats sont celles de niobates nonacondensés :

$$[N(CH_3)_4]_5\,H_{2x}Nb_9O_{25+x}, \qquad (8-x)\,H_2O, \qquad 0 \leqq x \leqq 8,$$

et

$$[N(C_2H_5)_4]_6H_{2x+1}Nb_9O_{26+x}, \qquad (7-x)\,H_2O, \qquad 0 \leqq x \leqq 7.$$

TABLEAU

Niobates de tétraméthylammonium			Niobates de tétraéthylammonium		
n°	Intensité	*d*	n°	Intensité	*d*
1............	TF	12,267	1............	TF	12,510
2............	TF	10,155	2............	F	12,233
3............	TF	10,029	3............	TF	12,001
4............	F	8,482	4............	TF	10,813
5............	F	8,036	5............	f	9,138
6............	F	7,921	6............	F	8,838
7............	F	7,810	7............	F	7,506
8............	F	7,570	8............	f	6,915
9............	f	6,544	9............	m	6,707
10............	f	6,158	10............	f	6,402
11............	m	5,629	11............	f	6,352
12............	m	5,527	12............	f	6,167
13............	m	5,310	13............	F	6,083
14............	f	4,731	14............	tf	5,901
15............	f	4,689	15............	tf	5,645
16............	f	4,471	16............	tf	5,534
17............	f	4,345	17............	f	5,288
18............	f	4,287	18............	tf	5,032
19............	f	4,237	19............	f	4,774
20............	f	4,211	20............	tf	4,669
21............	m	4,114	21............	tf	4,633
22............	f	4,077	22............	f	4,541
23............	f	4,042	23............	tf	4,469
24............	m	3,957	24............	tf	4,345
25............	f	3,900	25............	f	4,308
26............	f	3,883	26............	f	4,267
27............	F	3,790	27............	F	4,139
28............	f	3,728	28............	m	4,019
29............	f	3,667	29............	f	3,914
30............	f	3,645	30............	f	3,897
31............	f	3,594	31............	tf	3,847
32............	F	3,545	32............	f	3,814
33............	m	3,504	33............	f	3,759
34............	m	3,465	34............	tf	3,705
35............	f	3,437	35............	tf	3,682
36............	m	3,375	36............	f	3,623
37............	f	3,330	37............	tf	3,601
38............	F	3,305	38............	f	3,559
39............	f	3,284	39............	tf	3,510
40............	f	3,264	40............	f	3,490

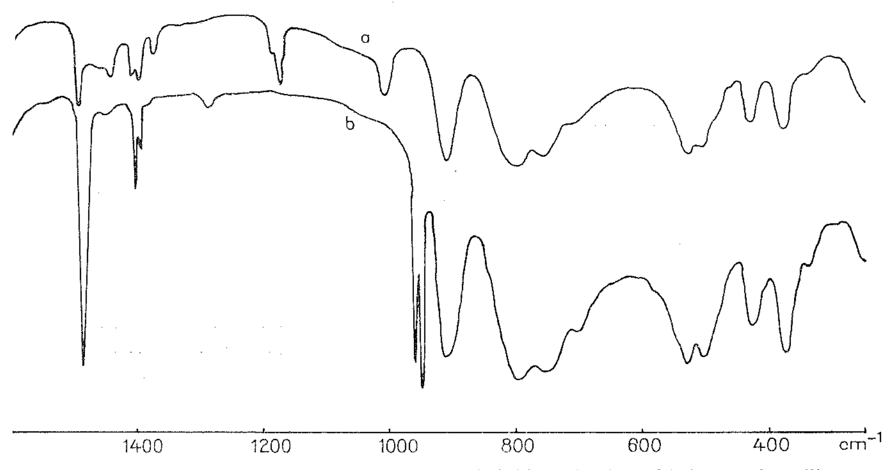
Les études structurales ont montré qu'en raison du rayon ionique élevé du niobium V, seule la coordinence octaédrique est possible dans les anions oxygénés de cet ion [(2), (3)]. Les structures connues de ces anions résultent d'assemblages d'octaèdres MX_6 ou M = Nb et X = O ou OH [(4), (5)]. En outre, un des résultats importants de ces études est que les anions les plus stables sont ceux qui présentent un édifice compact, ne comportant aucune cavité.

Il a été récemment démontré par une étude théorique ([6]), que seuls les anions nona-condensés $Nb_9O_{27}^{9-}$, $Nb_9O_{28}^{11-}$, $Nb_9O_{29}^{13-}$ et $Nb_9O_{30}^{15-}$ peuvent exister sous forme compacte. L'anion $Nb_9O_{27}^{9-}$ présente la plus forte compacité, c'est-à-dire des coordinats communs au maximum d'octaèdres : il est donc le plus stable.

En supposant que nos deux sels ne soient pas davantage polymérisés, les formules les plus probables sont

$$[N(CH_3)_4]_5H_4Nb_9O_{27}, \quad 6\,H_2O \quad \text{et} \quad [N(C_2H_5)_4]_6H_3Nb_9O_{27}, \quad 6\,H_2O.$$

Les analyses thermogravimétriques ([11]) de ces deux sels vérifient la présence de six molécules d'eau d'hydratation (départ à 120°C). Jusqu'à 400°C on observe la destruction de l'édifice structural avec formation d'un mélange d'oxydes, puis, gain de masse endothermique progressif jusqu'à 580° pour former Nb_2O_5.



Spectres infrarouges des nonaniobates de tétraéthyl (*a*) et de tétraméthylammonium (*b*).

Analyses radiocristallographiques. — Les clichés de diffraction des rayons X ont été réalisés à l'aide d'une chambre Guinier de Wolf à quadruple focalisation de 114,6 mm de diamètre, associée à un monochromateur courbe (λ CuK_α = 1,541 8 Å).

Ces clichés sont différents de ceux des niobates actuellement connus. Le tableau ([12]) reproduit les valeurs des distances interréticulaires et des intensités relatives des quarante premières raies.

Analyse par spectroscopie infrarouge. — Nous relevons sur les spectres infrarouges (réalisés sur « Perkin Elmer 577 »), outre les fréquences de vibration de l'eau (3 400 et 1 660 cm^{-1}) :

(*a*) les fréquences de vibration des cations tétraméthylammonium (cm^{-1}) ([7]) 3 020 (m), 1 490 (F), 1 405 (m), 1 395 (m), 1 290 (tf), 960 (F), 950 (F), ou tétraéthylammonium ([1]) 2 990 (m), 1 495 (F), 1 440 (f), 1 405 (m), 1 400 (m), 1 380 (m), 1 185 (m), 1 175 (F), 1 005 (F);

(*b*) les fréquences de vibration de l'anion nonaniobate qui sont différentes de celles des polyanions du niobium de condensation 4, 6 ou 12. Ce sont (en cm^{-1}) : 910 (F), 800 (F), 750 (F), 700 (ép), 530 (F), 505 (F), 425 (m), 370 (F), 355 (ép).

Ces fréquences sont également différentes de celles de l'anion $Nb_9O_{30}^{15-}$ instable à la température ambiante isolé par Muller (8). Ceci doit traduire une différence de structure entre ce dernier niobate et ceux que nous avons synthétisés. Les fréquences que nous donnons caractériseront dorénavant ce type de niobates nonacondensés, stables à température ambiante.

Une étude de la solution aqueuse de ces sels est en cours pour y déterminer le degré de condensation des ions, degré nouveau comme cela a été le cas dans des milieux semblables pour les molybdates et les tungstates [(9), (10)].

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) S. Si Larbi et B. Spinner, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1003.
(2) I. Lindqvist, *Arkiv. Kemi.*, 5, 1953, p. 247.
(3) I. Lindqvist et B. Aronsson, *Arkiv. Kemi.*, 7, 1954, p. 49.
(4) J.-C. Grenier, C. Martin et A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 316.
(5) I. Lindqvist, *Arkiv. Kemi.*, 2, 1950, p. 349.
(6) A. Goiffon et B. Spinner, *Rev. Chim. minér.* 12, 1975, p. 316.
(7) G. L. Bottger et A. L. Geddes, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1701.
(8) M. Muller, *Rev. Chim. minér.*, 7, 1970, p. 359.
(9) J. Fuchs, *Z. Naturforsch.*, 28 *b*, 1973, p. 389.
(10) O. Glemser et W. Holznagel, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 725.

(11) Les détails et les reproductions des thermogrammes (ATD et ATG) peuvent être demandées à M. Bernard Spinner.

(12) 126 et respectivement 119 raies ont été dénombrées pour les deux sels. S'adresser au même auteur.

A. M. et K. A. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche,*
Alger,
Algérie;
B. S. :
Laboratoire de Thermodynamique et Énergétique,
Centre universitaire,
66025 *Perpignan Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Échange hydrogène deutérium par transfert de phase en série hétérocyclique.* Note (*) de M. **William J. Spillane**, Mme **Parina Hassanaly** et M. **Henri J. M. Don**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé dans un but préparatif les divers pourcentages d'échange hydrogène deutérium, pour une série d'hétérocycles modèles. De grandes différences dans les vitesses d'échange sont constatées. Une généralisation trop hâtive de la méthode de préparation à tous les hétérocycles est à éviter.

Le principe de la catalyse par transfert de phase est déjà utilisé en synthèse depuis plusieurs années [(1), (2), (3)]. Cependant son application au niveau de la synthèse de composés deutériés est encore restreint [(4), (5)]. Nous présentons ici quelques résultats concernant la deutériation de composés hétérocycles. Ces différents exemples ont été choisis afin d'illustrer les limites d'application de la méthode. La série thiazolique, traitée plus en détail dans un autre mémoire (6) fournit un exemple de choix, mais on constatera au vu des résultats, qu'une généralisation hâtive est ici hors de propos.

RÉSULTATS OBTENUS :

Substrats	Position d'échange	Concentration en Na OD ([a]) (M)	Temps de réaction et température (mn, °C)	Pourcentages d'échange
Acétophénone	$-CH_3$	1	30, 30	>90
Phénylacétonitrile	$-CH_2-$	15	180, 60	>90
Éthyl-5 thiazole	$-H_2$	10	10, 70	>90 ([b])
Benzothiazole	$-H_2$	10	30, 60	>90
Tétraméthyl-22'55' Furanone-3	$-CH_2-$	10	20, 55	91 ([c])
Éthyl-2 pyridine	$-H_6$	10	180, 51	14
t-butyl pyridine		10	180, 60	0
Thiophène		10	180, 60	0
N-méthylimidazole		10	180, 50	0
Phényl-2 méthyl-5 Δ_5 pyrazolinone-3	$-CH_2-$	10	10, 38	70 ([d])
Phényl-2 méthyl-5 Δ_5 pyrazolinone-3	$-CH_2-$	1	10, 38	15 ([d])

([a]) Suivant le mode opératoire général décrit plus loin.

([b]) A 78° la réaction est complète en 4 mn.

([c]) Les pourcentages d'échange au cours du temps sont les suivants : 2 mn, 50 %; 5 mn, 72 %; 10 mn, 81 %; 20 mn, > 90 %.

([d]) Seulement 15 % environ du substrat est récupéré en fin de réaction.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un récipient clos (fermeture par bouchon vissé) on place 5 cm³ de benzène, 0,008 mole d'hétérocycle, $2{,}4.10^{-4}$ mole de bromure de tétrabutylammonium et 4 cm³ de soude deutériée (10 M ou autre). On chauffe ensuite à la température désirée en agitant vigoureusement le mélange (agitateur magnétique). En fin de réaction on sépare la couche organique, sèche sur carbonate de potassium et évapore le benzène. Le substrat deutérié est ensuite purifié sous pression réduite, à température peu

élevée. En effet, une certaine quantité d'hydroxyde d'ammonium quaternaire est toujours présente dans la phase organique, et à température trop élevée une réaction d'élimination d'hoffman pourrait se produire, en conduisant à la formation de tributylamine.

Dans le cas où le substrat est peu soluble dans le benzène (phényl-2 méthyl-5 Δ_5 pyrazolinone-3, on utilise pour solvant le chlorure de méthylène (6 cm^3).

Pour réaliser un échange plus complet (aux alentours de 99 %) un second échange est nécessaire. Dans le cas du benzothiazole par exemple, deux échanges permettent une deutériation quasi totale de la position 2, puisque la détection par RMN n'est alors plus possible.

(*) Séance du 14 juin 1976.

(1) J. Dockx, *Synthesis*, 1973, p. 441.
(2) E. V. Dehmlow, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 13, 1974, p. 170.
(3) H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976 (sous presse).
(4) C. M. Starks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 195.
(5) H. J. M. Dou, *Conférence C.N.R.S. Setar*, avril 1976.
(6) W. J. Spillane, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2269.

P. H. et H. J. M. D. :
Laboratoire de Chimie organique A,
Centre scientifique de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4;

W. J. S. :
Chemistry Department,
University College,
Galway,
Ireland.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés hétérocycliques à partir d'esters cyaniques. Synthèse de naphto* [2.3-*e*] *oxazine*-1.3 *ones*-4. Note (*) de M. **Mir Hedayatullah** et Mlle **Ghamartadj Motavaze**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du bromure de cyanogène en présence de triéthylamine, sur les anilides de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3, conduit à une nouvelle série d'oxazinones, des aryl-3 imino-2 naphto [2.3-*e*] oxazine-1.3 ones-4. Leurs isomères, les arylimino-2 naphto [2.3-*e*] oxazine-1.3 ones-4, sont obtenus par cyclisation entre les anilines et le cyanato-2 éthoxycarbonyl-3 naphtalène.

Durant ces dernières années, la cyclisation entre les cyanates d'aryle renfermant en position ortho des groupes alcoxy ou aroxycarbonyles et certains nucléophiles a permis de préparer de nombreuses oxazine-1.3 ones-4 de la série benzénique diversement substituées [(2)-(6)].

Dans ce travail (1) nous rapportons la synthèse directe d'aryl-3 imino-2 naphto [2.3-*e*] oxazine-1.3 ones-4, **1** à **5**, au départ d'anilides de l'acide hydroxy-2 naphtalène carboxylique-3 (A).

Nous avons observé que l'action du bromure de cyanogène sur ces naphtols (A), en solution dans le N,N-diméthylacétamide (DMA), en présence de triéthylamine vers 0°, conduit directement aux naphtoxazinones **1** à **5** sans qu'on puisse saisir les esters cyaniques correspondants formés intermédiairement (Rdt : 60 à 72 %). Les mêmes réactions effectuées dans d'autres solvants comme l'acétone ou le THF, ne fournissent ces naphtoxazinones qu'avec de faibles rendements (0-10 % dans l'acétone, 30-50 % dans le THF).

Ar :
1 Phényle.
2 Méthoxy-2 phényle.
3 Méthoxy-4 phényle.
4 Chloro-4 méthoxy-2 phényle.
5 Chloro-5 diméthoxy-2.4 phényle.

Mode opératoire. — A une solution de 0,1 mol de (A) et de 0,1 mol de BrCN dans 200 cm³ de DMA refroidie à 0°, on ajoute goutte à goutte, 0,1 mol de triéthylamine. Après agitation pendant 3 h à la même température, on verse le mélange réactionnel dans 500 cm³ d'eau glacée, essore le précipité, le sèche et le recristallise dans le benzène.

Les spectres infrarouges de ces composés révèlent les vibrations caractéristiques des groupes C=N, C=O et NH respectivement vers 1 650, 1 710 et 3 320 cm^{-1} (*voir* tableau).

Par chauffage de ces naphtoxazinones dans le dioxanne à ébullition en présence de HCl 2 N, on hydrolyse aisément le groupe imino en carbonyle.

Exemple :

1 $\xrightarrow{H_3O^+}$ 6

En passant de la structure **1** à la phényl-3 naphto [2.3-*e*] oxazine-1.3 dione-2.4, **6**, on note dans l'infrarouge, la disparition des bandes C=N et NH et la présence de bandes C=O à 1 690 et 1 760 cm^{-1}.

TABLEAU

N°	Formule	F (°C)	Rdt (%)	Spectres infrarouges (KBr) (cm^{-1})
				$\nu_{C=N}$ $\nu_{C=O}$ ν_{NH}
1...........	$C_{18}H_{12}N_2O_2$	230	60	1 645 1 710 3 330
2...........	$C_{19}H_{14}N_2O_3$	216	64	1 660 1 705 3 330
3...........	$C_{19}H_{14}N_2O_3$	216	71	1 660 1 710 3 310
4...........	$C_{19}H_{13}ClN_2O_3$	240	62	1 660 1 705 3 320
5...........	$C_{20}H_{15}ClN_2O_3$	232	62	1 670 1 710 3 320
6...........	$C_{18}H_{11}NO_3$	315 (MeCN)	90	$\nu_{C=O}$ = 1 685 et 1 760
7...........	$C_{14}H_{11}NO_3$	64 (hexane)	95	$\nu_{C\equiv N}$ = 2 240 et 2 270; $\nu_{C=O}$ = 1 670
8...........	$C_{18}H_{12}N_2O_2$	283 (DMF)	90	$\nu_{C=O}$ = 1 670; Multiplet lactame : 2 850, 2 920, 3 000, 3 170, 3 220
9...........	$C_{19}H_{14}N_2O_3$	265 (DMF)	85	$\nu_{C=O}$ = 1 670; Multiplet lactame : 2 820, 2 900, 3 000, 3 120, 3 230

Signalons que l'action d'amines aromatiques primaires sur le cyanate **7**, en présence d'acide benzoïque comme catalyseur ([5]), en milieu de THF vers 20°, fournit les isomères de ces naphtoxazinones, les arylimino-2 naphto [2.3-*e*] oxazine-1.3 ones-4 (B).

Exemples :

OH, C–O–Et $\xrightarrow{BrCN/Et_3N}$ O–C≡N, C–O–Et (**7**)

$\xrightarrow[-\ EtOH]{+\ ArNH_2}$ NH–Ar ⇄ N–Ar, NH (B)

Ar :
8 Phényle.
9 Méthoxy-4 phényle.

L'étude des spectres infrarouges des composés **8** et **9** confirme la prépondérance de leur forme tautomère à structure 3 H en révélant les vibrations du groupe C=O à 1 670 cm^{-1}, la présence d'un multiplet vers 2 800-3 200 cm^{-1} caractéristique de cycles oxazinoniques de type lactame (5) et l'absence de bande NH extracyclique vers 3 300 cm^{-1}.

Les composés **1** à **9** qui, à notre connaissance, ne sont pas décrits dans la littérature, ont fourni des résultats analytiques (C, H, N) correspondant à leur formule moléculaire à ± 0,3 %.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) Partie III, partie II [*voir* (6)].

(2) E. Grigat, R. Putter, K. Schneider et K. F. Wedemayer, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3036.
(3) M. Hedayatullah, A. Nunes, A. Binick et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2729.
(4) M. Hedayatullah, M. Ronzeau et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2956.
(5) M. Hedayatullah, J. Pailler et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2161.
(6) M. Hedayatullah et A. H. Huynh, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1289.

Laboratoire de Chimie organique
en vue des Applications,
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pyrolyse de sels et d'hydroxydes de diméthyl*-1.1 (*alkylphényl*)-2 *pipéridinium*. Note (*) de MM. **André Benattar**, **Bruno Hasiak** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

La pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1.1 (alkylphényl)-2 pipéridinium s'effectue par élimination, soit d'un des hydrogènes benzyliques portés par la chaîne latérale, soit de l'hydrogène porté par le carbone en 3 de l'hétérocycle. Un mécanisme est proposé pour expliquer la formation des amines éthyléniques lors de la pyrolyse des chlorures et acétates correspondants.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré l'importance de l'acidité des hydrogènes en β de l'azote portés par la chaîne latérale lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 benzyl-2 pipéridinium.

La présente étude qui porte sur les pyrolyses de sels et d'hydroxydes de diméthyl-1.1 (alkylphényl)-2 pipéridinium nous a permis de mettre en évidence les réactions d'élimination transmises par vinylogie lors des pyrolyses d'hydroxydes de N,N-diméthyl α-(alkylphényl) pipéridinium. Nous proposons un mécanisme expliquant la formation des amines éthyléniques lors des pyrolyses des chlorures et acétates correspondants.

Les chlorures de I conduisent par pyrolyse à un taux d'amines éthyléniques III anormalement élevé. La faible nucléophilie de l'ion Cl^- conduit en effet habituellement à des réactions de substitution SN2 sur l'un des méthyles portés par l'azote quaternaire [([1]), ([2]), ([3])].

I : diméthyl-1.1 pipéridinium substitué en 2 par R ($\overset{+}{N}(CH_3)_2$) ; Y^- $\xrightarrow{\Delta}$

II : N-méthyl pipéridine substituée en 2 par R ($N-CH_3$)

III : $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-CH=CH-R$

IV : Polymères de quinodiméthanes

V : $(CH_3)_2N-(CH_2)_2-CH=CH-CH_2-R$

VI : $CH_2=CH-(CH_2)_2-CH-R$ (avec $N(CH_3)_2$ sur CH)

VII : $(CH_3)_2N-(CH_2)_4-CH-R$ (avec Y sur CH)

VIII : $Y-(CH_2)_4-CH-R$ (avec $N(CH_3)_2$ sur CH)

$Y=Cl, OH, CH_3CO_2$,

a : $R=p-C_6H_4-CH_3$, *c* : $R=o-C_6H_4-CH_3$,

b : $R=m-C_6H_4-CH_3$, *d* : $R=o-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$.

Les hydrogènes benzyliques des groupes méthyle portés par le noyau aromatique étant beaucoup plus acides que l'hydrogène équatorial porté par le carbone en 3 du cycle, une attaque directe sur ce dernier pour conduire aux amines III par une réaction de type E2 est peu vraisemblable.

Nous avons donc supposé une attaque de l'ion Cl^- sur le carbone benzylique en 2 du cycle, attaque préférentielle suivant (4). Une telle attaque conduit à des diméthylamino-5 chloro-1 (alkylphényl)-1 pentanes VII (Y = Cl) qui peuvent, dans les conditions opératoires, soit se recycliser par réaction de Gabriel, soit subir une déhydrohalogénation pour conduire aux amines III.

TABLEAU I

Pyrolyse des chlorures de diméthyl-1.1 (*alkylphényl*)-2 *pipéridinium* (*I*)

Sels	Rdt (%)	t (° C) pyrolyse	Composition du pyrolysat (en moles %) II	III	Divers
I *a*..........	80,5	195	61	32	7
I *b*..........	88,5	235	73,5	26,5	–
I c..........	86,5	225	33	63	4
I d..........	83	225	66,5	33,5	–

Nous avons vérifié que la déhydrochloration des dérivés chlorés benzyliques, connue dans la littérature [(5), (6)], était vraisemblable dans le cas des composés que nous étudions.

La quantité d'amine éthylénique III *c* obtenue lors de la pyrolyse du chlorure de I *c* est particulièrement élevée (tableau I). L'examen du modèle de Dreiding du pipéridinium I *c* montre que, lors de la rotation du noyau aromatique autour de l'axe C2-$C_6H_4CH_3$, le groupement méthyle porté par ce noyau vient au voisinage immédiat des méthyles portés par l'azote quaternaire.

Les substitutions SN2 étant sensibles à l'encombrement stérique, l'attaque de l'ion Cl^- sur les méthyles portés par l'azote est défavorisée, ce qui avantage la substitution sur le carbone 2; on obtient ainsi l'amine III *c* par le mécanisme invoqué précédemment.

L'énergie nécessaire à la rotation du noyau aromatique est fournie par la température élevée de la pyrolyse. Cette énergie est cependant insuffisante pour permettre la rotation du groupement (benzyl-2 phényle), trop encombrant stériquement, lors de la pyrolyse du pipéridinium I *d*. Dans ce cas, les interactions entre le substituant en 2 et les groupes méthyle sont suffisamment importantes pour empêcher la libre rotation autour de l'axe C2-$C_6H_4CH_2C_6H_5$. Ce dernier reste donc bloqué dans la position la moins encombrante stériquement et les résultats de la pyrolyse sont très semblables à ceux obtenus lors de la pyrolyse de I *a* dans laquelle aucune contrainte stérique n'intervient.

TABLEAU II

Pyrolyse des hydroxydes de diméthyl-1.1 (*alkylphényl*)-2 *pipéridinium* (*I*)

Hydroxydes	Rdt (%)	t (° C) pyrolyse	Composition du pyrolysat (en moles %) II	III	IV	V	VI	Divers
I *a*..........	92	65	–	–	100	–	–	–
I *b*..........	85	75	1	87	–	3	9	–
I *c*..........	89,5	60	3	23,5	67	–	–	6,5
I *d*..........	83,5	60	6	45	40	–	–	9

(*a*) *Pyrolyse des hydroxydes de I a, I c, I d.* — L'attaque exclusive des ions OH^- sur les hydrogènes benzyliques lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 benzyl-2 pipéridinium ([1]) nous permettait d'espérer une réaction d'élimination transmise par vinylogie et aboutissant à une structure de type quinodiméthane.

Ces pyrolyses ne nous ont cependant pas permis d'isoler le produit primaire qui se polymérise dans les conditions opératoires, malgré la stabilisation apportée par la chaîne diméthylaminoalkyle.

Lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de pipéridinium I *d*, nous avons tenté d'augmenter la stabilité de l'intermédiaire formé en substituant l'un des hydrogènes benzyliques par un groupement phényle. La délocalisation électronique ainsi obtenue est encore insuffisante pour permettre l'isolement du quinodiméthane correspondant.

(*b*) *Pyrolyse de l'hydroxyde de* I *b*. — La transmission par vinylogie de l'attaque par OH^- d'un hydrogène benzylique en méta est inefficace. La pyrolyse conduit aux produits résultants d'une attaque du nucléophile sur les hydrogènes portés par les carbones 3 et 5 de l'hétérocycle.

La polarisation de la liaison $C2-N^+$ étant renforcée du fait du substituant *m* tolyl donneur d'électrons, l'élimination de l'hydrogène en 3 sous l'action des anions OH^- et $CH_3CO_2^-$ prédomine nettement sur l'élimination de l'hydrogène en 5.

Conformément à la littérature ([7]), nous avons attribué la formation de l'amine V *c*, non conjuguée avec le noyau aromatique, à une transposition de III *c* par l'intermédiaire du carbanion allylique.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hasiak lors de la pyrolyse de l'hydroxyde de diméthyl-1.1 phényl-2 pipéridinium ([3]).

TABLEAU III

*Pyrolyse des acétates de diméthyl-*1.1 (*alkylphényl*)-2 *pipéridinium* (*I*)

Sels	Rdt (%)	t (C°) pyrolyse	Composition du pyrolysat (en moles %)			
			II	III	VII $Y=CH_3CO_2$	VIII $Y=CH_3CO_2$
I *a*	95	150	57	37	6	6
I *b*	89	150	63	26	8,5	2,5
I *c*	84	150	48	42	8,5	1,5
I *d*	88	165	60,5	30,5	9	9

La RMN du mélange d'esters acétiques (ou des aminoalcools correspondants obtenus après saponification) récupéré lors des pyrolyses de diméthyl-1.1 (alkylphényl)-2 pipéridinium nous a montré la prédominance de l'aminoester VII, obtenu par attaque sur le carbone en 2 de l'hétérocycle. Ceci vérifie que la polarisation de la liaison $C2-N^+$ est plus élevée que celle de la liaison $C6-N^+$. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hasiak [([2]), ([3])].

La basicité de l'ion $CH_3CO_2^-$ étant supérieure à celle de l'ion Cl^- ([8]), nous avons supposé que les amines III obtenues lors de ces pyrolyses provenaient :

— soit d'une attaque directe du nucléophile sur l'hydrogène portée par le carbone en 3 du cycle (réaction E2);

– soit d'une décomposition de l'acétoxy-1 (alkylphényl)-1 diméthylamino-5 pentane VII (Y = CH_3CO_2), par un mécanisme similaire à celui invoqué lors de la pyrolyse des chlorures.

Il faut noter que dans ce cas, l'acétate d'aminoalcool VII, beaucoup plus stable que le dérivé chloré correspondant, peut être en partie distillé et récupéré. Le groupe acétate étant un mauvais nucléofuge, ce dernier mécanisme, pour être possible, nécessite un solvant ionisant acide, tel l'acide acétique, susceptible d'aider à la stabilisation du carbocation intermédiaire ([9]).

Les généralités opératoires sont identiques à celles du mémoire précédent ([1]). Des résultats plus détaillés seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 21 juin 1976.

([1]) C. Glacet, B. Hasiak et A. Benattar, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1085.
([2]) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 719.
([3]) B. Hasiak et C. Glacet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 899.
([4]) N. Collie et S. B. Schryver, *J. Chem. Soc.*, 1890, p. 778.
([5]) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt International edition, 1969, p. 473.
([6]) C. Ainsworth et N. R. Easton, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4118.
([7]) A. C. Cope, J. Lazar, N. Lebel et D. L. Ross, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2627.
([8]) W. Hannart et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 997.
([9]) J. Mathieu et R. Panico, *Mécanismes réactionnels en chimie organique*, Hermann, Paris, 1972, p. 735.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
Bât. C 4,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

Erratums. — (*Comptes rendus* du 31 mai 1976.)

Note présentée le 5 avril 1976, de M. *Bruno Hasiak*, Obtention de méthyl-1 azacyclo-alcènes-4 à partir des chlorures de diméthyl-1.1 vinyl-2 pipéridinium et pyrrolidinium :

Page 1003, 4e paragraphe, 3e ligne :
au lieu de La méthyl-1 azacyclononone, *lire* Le méthyl-1 azacyclononane.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude par spectrométrie d'électrons (ESCA) de certains composés du titane. Application à l'oxydation de ce métal à température élevée et sous basse pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Dominique Simon, Christian Perrin** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

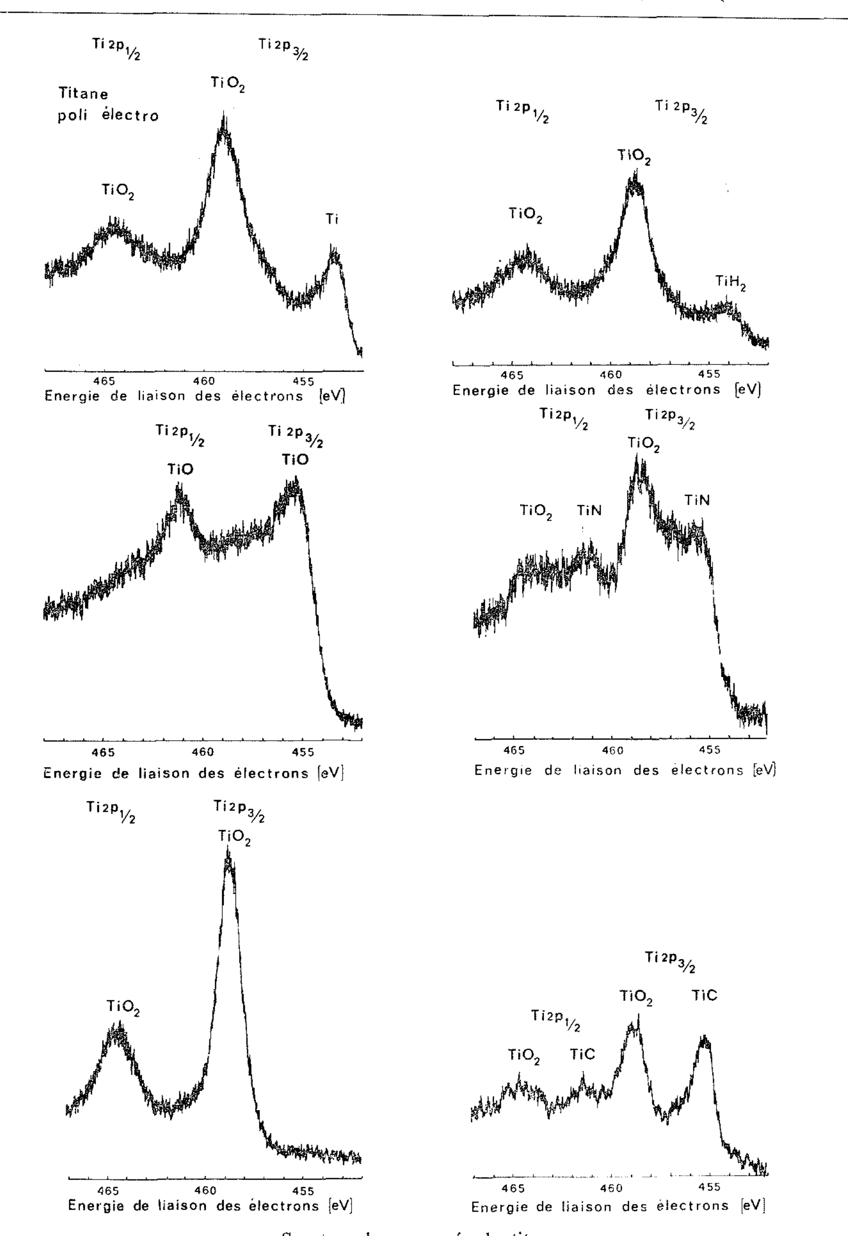
Une étude détaillée du déplacement chimique a été réalisée avec des échantillons de titane et divers oxydes ou composés de ce métal. Les résultats obtenus ont ensuite servis à l'identification des oxydes formés à la surface du métal lors de son oxydation à température élevée et sous basse pression d'oxygène. A 2.10^{-5} Torr la présence de TiO_2 a été montrée en dessous de 700°C; celle de Ti_2O entre 700 et 882°C et celle probable de TiO au dessus de 882°C, à 900°C. A 975°C et sous 5.10^{-5} Torr d'oxygène, TiO a également été observé.

L'analyse par spectrométrie d'électrons développée à l'origine par Siegbahn et coll. ([1]) permet de préciser l'état de valence d'un atome dans un composé. Certains auteurs, en particulier Ramqvist et coll. ([2]) ont étudié la variation des énergies de liaison des électrons $2p_{3/2}$ du titane dans différents composés TiB_2, TiN, TiO, TiO_2 et principalement dans le carbure de titane en fonction de sa teneur en carbone; d'autres, comme Wallbank et coll. ([3]), ont observé l'apparition de pics satellites lors de l'étude du composé TiF_3.

L'appareil utilisé pour nos essais était de type « AEI ES 200 » avec lequel il est possible de réaliser un vide de quelques 10^{-10} Torr. Les longueurs d'onde utilisées ont été celles correspondant soit à la raie K_α de l'aluminium, soit à la raie K_α du magnésium. L'énergie des électrons extraits est mesurée, et si l'on prend pour référence l'énergie de liaison de l'électron 1 *s* du carbone, qui se trouve toujours en couche très fine à la surface de l'échantillon, à 285 eV, on en déduit facilement l'énergie de liaison des électrons émis par l'échantillon. Le titane utilisé dans nos expériences était de l'épongede titane « Kroll » dont l'impureté majeure était l'oxygène (700.10^{-6}). La préparation des échantillons a été décrite antérieurement ([4]).

Afin de confirmer les résultats obtenus par les autres auteurs [([1]), ([2])] nous avons réalisé une étude de la variation des énergies de liaison des électrons $2p_{3/2}$ dans différents composés du titane, et principalement dans ses oxydes. Signalons tout d'abord que la méthode ESCA montre qu'après polissage aux papiers abrasifs, la surface du titane est recouverte d'un composé correspondant au degré d'oxydation IV, il s'agit vraisemblablement de l'oxyde TiO_2. Le pic correspondant au métal n'apparaît pas, ce qui prouve la présence d'une couche d'oxyde assez importante, par contre il apparaît nettement après un polissage électrolytique. Sur la figure ont été reportés les spectres correspondant aux électrons $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ pour le titane (après polissage électrolytique), TiO, TiO_2 (rutile), TiH_2, TiN et TiC. Le spectre relatif à TiO a été obtenu de façon plus nette après un bombardement ionique (8 µA 120 mn. avec des ions Ar^+) qui a permis d'éliminer TiO_2. Les valeurs obtenues pour les énergies de liaison ainsi que leurs variations pour les différents composés ont été reportées dans le tableau I.

Les valeurs trouvées sont ici comparées avec celles déjà données par Ramqvist ([2]). Il est à noter que l'énergie de liaison de l'électron Ti $2p_{3/2}$ correspondant au titane pur est,



Spectres de composés du titane.
L'ordonnée est proportionnelle au nombre d'électrons extraits, et l'abscisse à leur énergie de liaison.

dans notre cas, plus faible de 0,4 eV, ce qui entraîne une première différence systématique sur les variations des énergies de liaison.

Ces résultats ont ensuite été utilisés, afin de compléter une étude cinétique de l'oxydation du titane sous basse pression d'oxygène et à température élevée, qui a fait l'objet de publi-

cations antérieures [(4), (5), (6)]. Des essais ont été effectués à différentes températures, à 675, 800 et 900°C, sous une pression de 2.10^{-5} Torr d'oxygène, et à 975°C sous une pression de 5.10^{-5} Torr. L'expérience terminée, les échantillons étaient transportés sous vide jusqu'à l'appareil ESCA. Nous indiquons ci-dessous les divers pics observés

TABLEAU I

Composé	Énergie de liaison Ti $2p_{3/2}$ (eV)	Différence avec l'énergie de liaison correspondant au titane pur	
		Nos résultats	Ramqvist (2)
Ti	453,4	0	-
TiC	455,2	1,8 ± 0,2	1,3 ± 0,1
TiN	455,6	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2
TiH_2	454,0	0,6 ± 0,2	-
TiO	455,3	1,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2
TiO_2	458,8	5,4 ± 0,2	4,9 ± 0,2

en fonction des conditions expérimentales. Il s'y ajoute toujours des pics plus ou moins importants de TiO_2 formé à l'air lors du transfert de l'échantillon de l'appareil d'oxydation à l'appareil ESCA.

$$T = 675°C; \quad p_{O_2} = 2.10^{-5} \text{ Torr.}$$

Un essai préliminaire est effectué en portant un échantillon sous vide à cette température. On obtient un pic pour l'électron $2p_{3/2}$ du titane à 455,1 eV, ce qui correspond à l'oxyde TiO. Par contre, sous 2.10^{-5} Torr d'oxygène après 5 mn de réaction le pic se trouve à 459 eV, ce qui correspond à l'oxyde TiO_2. On voit ensuite croître ce pic de TiO_2, ce qui permet de bien distinguer le TiO_2 formé lors de la réaction sous basses pressions du TiO_2 de contamination. Ce dernier peut en effet se former à l'air lors du transfert de l'échantillon dans l'appareil ESCA.

Il convient de rappeler que dans les conditions choisies la cinétique est parabolique et il y a un oxyde à la surface de l'échantillon (6).

$$T = 800°C; \quad p_{O_2} = 2.10^{-5} \text{ Torr.}$$

Les résultats antérieurs [(4), (5), (6)] nous ont permis de montrer que, pour des températures comprises entre 700 et 875°C et pour une pression de 2.10^{-5} Torr, la cinétique d'oxydation est linéaire et l'énergie d'activation nulle. L'étude par la méthode ESCA d'un échantillon chauffé sous vide à cette température montre un pic pour l'énergie de liaison de l'électron $2p_{3/2}$ du titane, à 454,5 eV. Ce dernier reste à la même position lorsque la pression d'oxygène est de 2.10^{-5} Torr et pour des temps variant entre 30 et 180 mn. La valeur de l'énergie de liaison est dans ce cas intermédiaire entre celles correspondant à Ti et TiO. Nous pensons à la présence possible dans ces conditions d'un sous-oxyde de type Ti_2O ou d'une solution solide saturée. Rappelons que le pic du métal est à 453,4 eV.

$$T = 900°C; \quad p_{O_2} = 2.10^{-5} \text{ Torr.}$$

Il a déjà été signalé dans des publications antérieures [(4), (5), (6)] qu'au-dessus du point de transformation Tiα → Tiβ à 882°C, et pour une pression de 2.10^{-5} Torr d'oxygène, la cinétique d'oxydation est linéaire et l'énergie d'activation de la réaction est égale à 10 ± 2 kcal/mole. L'étude ESCA d'un échantillon chauffé sous vide à cette température montre que l'énergie de liaison de l'électron $2p_{3/2}$ est alors égale à 454,9 eV. Après 95 mn de réaction sous 2.10^{-5} Torr nous retrouvons le pic à 454,9 eV. L'oxyde présent dans ce cas à la surface du métal pourrait être le monoxyde de titane TiO (*voir* tableau I).

$$T = 975°C; \quad p_{O_2} = 5.10^{-5} \text{ Torr.}$$

On trouve à cette température pour un essai effectué sous vide, et pour un autre d'une durée de 20 mn (temps au bout duquel la cinétique est encore linéaire), sous 5.10^{-5} Torr d'oxygène, un pic à 455 eV, valeur très proche de celle signalée pour l'oxyde TiO.

Le tableau II résume l'ensemble des résultats observés, en ce qui concerne les traitements du métal dans différentes conditions de température et de pression. Le pic à 454,5 eV est compris entre les valeurs observées pour Ti et TiO.

TABLEAU II

T°C	Conditions expérimentales P_{O_2} (Torr)	Pics observés (eV)	Comparaison avec les valeurs (eV) correspondant à : Ti	TiO	TiO_2
675	2.10^{-5}	459	453,4	455,3	458,8
800	2.10^{-5}	454,5	–	–	–
900	2.10^{-6}	454,9	–	–	–
900	2.10^{-5}	454,9	–	–	–
975	5.10^{-5}	455	–	–	–

La méthode ESCA est donc une méthode très fine pour l'étude des surfaces. Elle nous a permis après les essais préliminaires sur le titane pur et ses composés de déterminer la nature de l'oxyde éventuellement présent à la surface d'échantillons de ce métal traités à diverses températures et sous basse pression d'oxygène. Précisons que les oxydes sont, excepté à 675°C, non détectables par la diffractométrie X et même par la diffraction d'électrons rapides.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

(1) K. SIEGBAHN et coll., *Nova. Acta. Regiae Societatis Scientarum Upsaliensis*, ser. IV, 20, 1967.
(2) L. RAMQVIST et coll., *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 1835-1847.
(3) B. WALLBANK, C. E. JOHNSON et I. G. MAIN, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 1973, p. 340-342.
(4) D. SIMON, B. DEVILLERS et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 99.
(5) D. SIMON, C. PERRIN et J. BARDOLLE, *Colloque européen de Métallurgie sous vide* (*tendances actuelles*), Lille, 7-9 octobre 1975 (*Le vide, les couches minces*, supplément n° 177, p. 103-113).
(6) B. DEVILLERS, *Thèse* 3e *Cycle*, U.E.R. Sciences, Orléans, 1973.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université d'Orléans,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de transformations intégrales mixtes aux équations de transfert de masse.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

Une transformation intégrale mixte de Laplace-Hankel est utilisée pour déterminer explicitement l'équation reliant certaines valeurs aux limites d'une équation de transfert de masse, dans le cas d'un phénomène à symétrie de révolution. Une généralisation de la technique utilisée est proposée pour certains types d'équations aux dérivées partielles.

Dans un travail précédent [1] nous avons étudié l'application d'une transformation intégrale mixte à la détermination des valeurs aux limites liées aux équations de transfert de masse. Cette technique de calcul peut présenter un intérêt pour des études électrochimiques, entre autres, car l'appareillage utilisé permet de mesurer la valeur des concentrations ou des flux de particules électroactives à la surface de l'électrode contrôlée [[2], [3]]. L'étude théoriques du phénomène électrochimique conduit à la détermination des solutions de l'équation de transfert de masse des produits électroactifs sur les frontières de définition de la fonction qui représente la concentration de ces produits. Nous donnons ici un exemple d'application de la méthode et indiquons le processus de généralisation à d'autres types d'équations aux dérivées partielles.

1. ÉQUATION DE TRANSFERT DE MASSE. — On étudie le cas d'une électrode cylindrique, de rayon r_0, plongée dans un électrolyte limité par un récipient de rayon r_1. Le dispositif expérimental est supposé tel que la diffusion des espèces électroactives présente une symétrie de révolution. Soit C (r, t) la concentration d'une espèce ionique dont l'équation de transfert de masse est [2] :

$$(1) \qquad \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\partial}{\partial t}\right]\mathrm{C}(r, t)=0.$$

Le coefficient de diffusion de l'équation (1) est éliminé par un changement de variable. On détermine une transformation intégrale finie $\mathscr{H}$, de noyau H (qr), de la forme suivante :

$$(2) \qquad \mathscr{H}\left[\mathrm{C}(r, t)\right]=\int_{r_0}^{r_1}\mathrm{H}(qr)\,\mathrm{C}(r, t)\,dt=c(q, t).$$

Appliquée aux dérivées partielles par rapport à la variable r figurant dans l'équation (1), la transformation (2) donne après une intégration par partie :

$$(3) \qquad \mathscr{H}\left[\frac{\partial^2 \mathrm{C}(r, t)}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial \mathrm{C}(r, t)}{\partial r}\right]$$

$$=\left[\mathrm{H}(qr)\frac{\partial \mathrm{C}(r, t)}{\partial r}-r\frac{d(\mathrm{H}/r)}{dr}\mathrm{C}(r, t)\right]_{r_0}^{r_1}+\int_{r_0}^{r_1}\mathrm{C}(r, t)\left[\frac{d^2\mathrm{H}}{dr^2}-\frac{d(\mathrm{H}/r)}{dr}\right]dr.$$

L'intégrale qui figure au second membre de l'équation (3) sera égale à la transformée $c(q, t)$, à un coefficient multiplicatif près, si $H(qr)$ satisfait à l'équation différentielle suivante que l'on obtient par identification sous le signe d'intégration :

$$\eta(q) H(qr) = \frac{d^2 H}{dr^2} - \frac{d(H/r)}{dr}. \tag{4}$$

Cette équation est un cas particulier de la théorie des transformations intégrales appliquées aux équations aux dérivées partielles [4]. Des solutions particulières de l'équation (4) peuvent être utilisées comme noyau de la transformation intégrale (2). La résolution de l'équation originale (1) peut alors être réalisée en utilisant la transformation $\mathscr{H}$ associée à la transformation de Laplace $\mathscr{L}$, donnant ainsi la transformation mixte définie par

$$\mathscr{L}\mathscr{H}[C(r, t)] = c(q, s) = \int_0^\infty \int_{r_0}^{r_1} H(qr) e^{-st} C(r, t)\, dr\, dt. \tag{5}$$

Considérons, par exemple, le cas où r_1 est supposé infini et choisissons

$$H(qr) = r K_0(qr),$$

où $K_0(qr)$ est la fonction modifiée de Hankel d'ordre zéro [5]. Appliquant la transformation mixte (5) à l'équation (1), on obtient une image de la forme suivante :

$$c(q, s) = N(q, s)/(q^2 - s), \tag{6}$$

où $N(q, s)$ est une expression qui fait apparaître les transformées des conditions aux limites de la fonction $C(r, t)$. Pour que l'image $c(q, s)$ soit holomorphe par rapport à la variable s, il faut que $N(q, s)$ s'annule pour la valeur $q = s^{1/2}$ [6]. On obtient alors la relation :

$$\mathscr{L}\left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = [q\, \mathscr{L}\, C(r_0, t) - C(r_0, 0)] \frac{K_1(s^{1/2} r_0)}{s^{1/2} K_0(s^{1/2} r_0)}. \tag{7}$$

Le calcul de l'original de cette dernière expression s'effectue en utilisant l'inversion de la transformation de Laplace [6], inversion qui se simplifie dans le cas présent par l'emploi des relations de correspondance. Posant

$$G(t) = \left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial t}\right]_{r=r_0},$$

on obtient

$$\left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = \frac{4}{r_0 \pi^2} \int_0^t \int_0^\infty \frac{G'(t-u)\, e^{-x^2 u}}{x[J_0^2(r_0 x) + Y_0^2(r_0 x)]}\, dx\, du, \tag{8}$$

J_0 et Y_0 sont les fonctions classiques de Bessel d'ordre zéro [5]. On remarque que l'expression (8) est obtenue en utilisant seulement l'inversion de la transformation de Laplace sans avoir besoin d'inverser la transformation $\mathscr{H}$. Cette expression représente le flux, à un coefficient multiplicatif près, de particules électroactives à la surface de l'électrode.

2. ÉQUATIONS D'ORDRE QUELCONQUE. — Soient $F(x_1, x_2)$ et $G(x_1, x_2)$ des applications de R^2 dans R; **L** un opérateur tel que **L** F = G, une telle relation représentant une équation aux dérivées partielles d'ordre quelconque ou une équation intégrale.

Soit $\mathscr{K}$ une transformation intégrale mixte qui a pour noyau $K(x_1, x_2; p_1, p_2)$, ce noyau étant généralement séparable. On pose

$$\mathscr{K}\,F(x_1, x_2) = f(p_1, p_2); \qquad \mathscr{K}\,G(x_1, x_2) = g(p_1, p_2),$$

p_1 et p_2 étant des variables complexes. On suppose par la suite que l'image $f(p_1, p_2)$ existe, tout au moins dans un certain domaine des plans complexes de p_1 et p_2, et que cette image est une fonction holomorphe de la variable p_2 dans son domaine d'existence.

La transformation $\mathscr{K}$ est choisie telle que l'image de l'équation originale, **L** F = G, présente la forme suivante :

$$\mathscr{K}\,\mathbf{L}\,F(x_1, x_2) = X(p_1, p_2)\,f(p_1, p_2) + Y(p_1, p_2; P_D) = g(p_1, p_2), \tag{9}$$

$X(p_1, p_2)$ est une fonction des variables complexes p_1, p_2; P_D est une fonction qui dépend de ces mêmes variables et des valeurs des transformées de F et de ses dérivées partielles, sur les frontières du domaine D de définition de F (transformées des conditions aux limites). La forme de l'équation (9) implique, de même que dans le cas particulier traité précédemment, que le noyau K satisfasse à une équation aux dérivées partielles aisément calculable selon la forme choisie pour X. On obtient alors pour expression de l'image de F : $f = (g\text{-}Y)/X$.

L'image f étant holomorphe par rapport à p_2, cela nécessite que le numérateur (g-Y) s'annule pour certaines racines, $a_i = A_i(p_1)$, du dénominateur X. Cette condition permet donc d'obtenir l'équation image :

$$g(p_1, a_i) = Y(p_1, a_i; P_D). \tag{10}$$

Cette dernière équation dépendant de la seule variable p_1, l'original en sera obtenu par inversion par rapport à cette variable. Ceci permet d'obtenir explicitement l'équation reliant les valeurs aux limites de F et de ses dérivées partielles.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) J. HLADIK, *Ann. Fac. Sc., Dakar*, 24, 1971, p. 19 à 38.

(2) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, 1954.

(3) J. HLADIK, *Physics of Electrolytes*, Academic Press, London, 1972.

(4) G. A. KORN et T. M. KORN, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill Book Co, New York, 1968.

(5) G. PETIAU, *La théorie des fonctions de Bessel*, Édition du C.N.R.S., 1965.

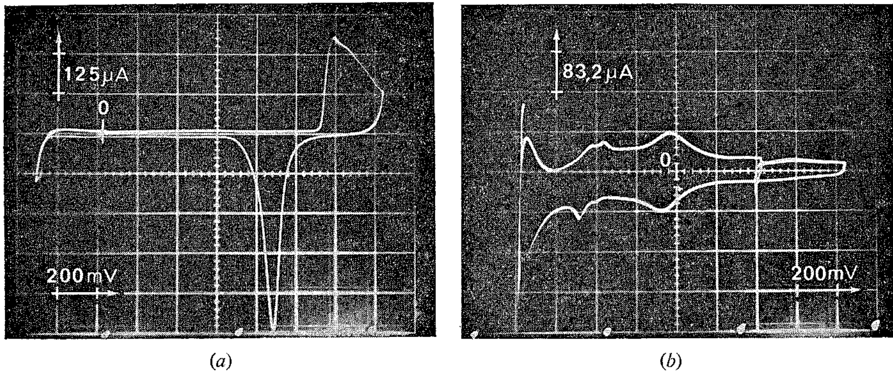
(6) J. HLADIK, *La transformation de Laplace à plusieurs variables*, Masson, Paris, 1969.

U.E.R. des Sciences et Techniques,
boulevard Lavoisier,
49045 *Angers.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise en évidence de l'influence des ions* Br^- *sur l'étape initiale de l'électrocristallisation du thallium sur l'or.* Note (*) de Mme **Bernadette Nguyen**, MM. **Tong Eak Pou** et **Douglas Inman**, transmise par M. Gaston Charlot.

L'analyse des courbes de voltammétrie cyclique montre qu'en présence d'ions Br^-, les ions Tl^+ sont adsorbés sur l'or à une tension plus négative qu'en absence d'ions Br^-, et que les interactions latérales entre espèces adsorbées sont plus faibles. Ces résultats, en accord avec les prévisions théoriques ([1]) sont confirmés par une étude chronopotentiométrique.

Durant ces dernières années, diverses études d'adsorption des ions métalliques sur support d'un métal étranger ont été effectuées; l'ensemble de ces résultats a permis à Gerischer et coll. ([1]) de montrer qu'il existe une corrélation entre la différence $|\Delta U_p|$ des tensions des pics de dissolution du dépôt massif d'une part et de la dernière couche d'autre part, et l'écart Δe^{cn} entre les tensions de charge nulle du support et du dépôt.



(*a*) (*b*)

Fig. 1. — Courbes de voltammétrie cyclique en absence d'ions Br^- :
(*a*) H_2SO_4 1 N, $C_{Tl^+} = 0$, $v = 200$ mV.s^{-1}; (*b*) H_2SO_4 1 N, $C_{Tl^+} = 1{,}55\ 10^{-3}$ mole.l^{-1}, $v = 200$ mV.s^{-1}.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au couple Tl^+/Au qui ne forme pas d'alliage ni de composé défini ([2]), pour étudier ce phénomène d'adsorption des ions métalliques et l'influence sur celle-ci des anions Br^- qui sont eux-mêmes fortement adsorbés sur l'or.

L'existence d'une adsorption des ions Tl^+ à une tension plus élevée que la tension d'équilibre a été mise en évidence sur des supports de plusieurs métaux nobles (Pt, Ag, Au) et dans différents milieux, par des méthodes électrochimiques [([3]), ([4]), ([1])], optiques [([5]), ([6])] et au moyen de radiotraceurs ([7]). A l'heure actuelle, les études portent essentiellement sur l'adsorption de Tl^+ sur les différentes faces d'un monocristal d'argent [([4]), ([6])].

Mode opératoire. — Cette étude est effectuée à l'aide des méthodes de voltammétrie cyclique et de chronopotentiométrie. L'électrode carrée, de 1 cm de côté, est en or de pureté 99,999 %. L'eau est purifiée au moyen d'un appareil « Super-Q Millipore ». Les solutions contenant H_2SO_4 (« R. P. »), KBr (« R. P. ») et Tl_2SO_4 (purifié « Prolabo ») sont désaérées par barbotage d'argon.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — En absence d'ions bromure : en comparant les courbes de voltammétrie cyclique obtenues en absence d'ions Tl^+ (*fig.* 1 *a*) et en présence d'ions Tl^+ (*fig.* 1 *b*), on voit apparaître dans le second cas des pics à une tension

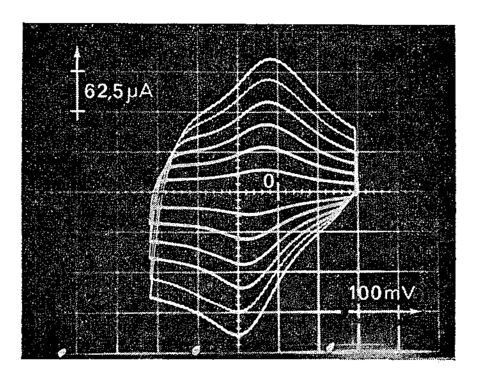


Fig. 2. — Influence de la vitesse de balayage (voltammétrie) :
H_2SO_4 1 N, C_{Tl^+} = 1,55 10^{-3} mole.l^{-1}; de haut en bas : v = 600, 500, 400, 300, 200 et 100 mV.s^{-1}

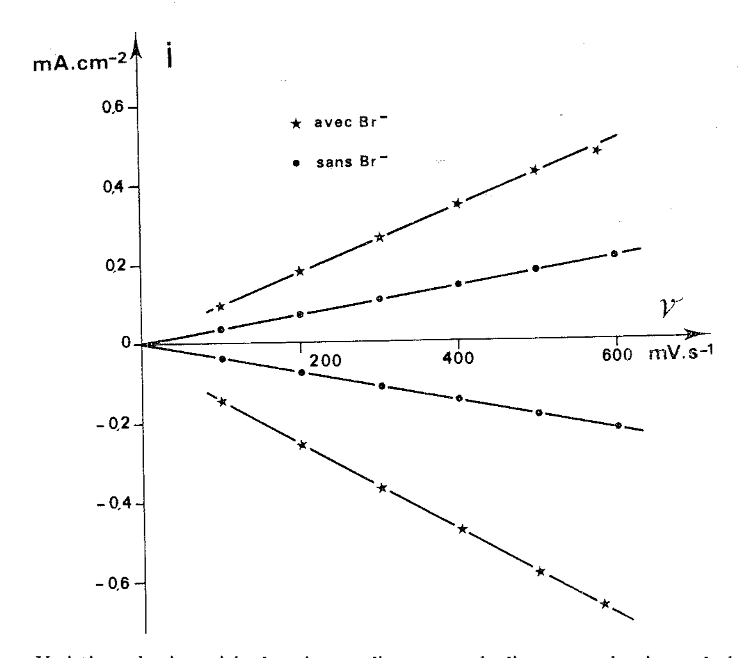


Fig. 3. — Variations des intensités des pics anodiques et cathodiques avec la vitesse de balayage en absence (●) et en présence (★) d'ions Br^- (voltammétrie).

supérieure à la tension d'équilibre Tl/Tl^+ ($e_{eq} = -0,746$ V/$_{ECS}$) ce qui traduit l'existence d'une couche d'adsorption des ions Tl^+ sur l'or. Les intensités du courant des pics anodiques et cathodiques, situés entre +0,200 et −0,300 V/$_{ECS}$, varient linéairement avec la vitesse de balayage (*fig.* 2 et 3).

En présence d'ions bromure, les pics d'adsorption (*fig.* 4) sont situés à une tension plus négative qu'en absence d'ions bromure. Les intensités des pics anodiques et cathodiques varient linéairement avec la vitesse de balayage comme en absence d'ions bromure.

Les valeurs ΔU_p mesurées sont : $\Delta U_p = +0{,}700$ V sans bromure et $\Delta U_p = 0{,}400$ V avec Br^- ; cette valeur est voisine de celle publiée par Gerischer et coll. en présence de Cl^- (1). Il faut remarquer que la largeur du pic obtenu en présence de bromure est plus étroite qu'en absence de bromure.

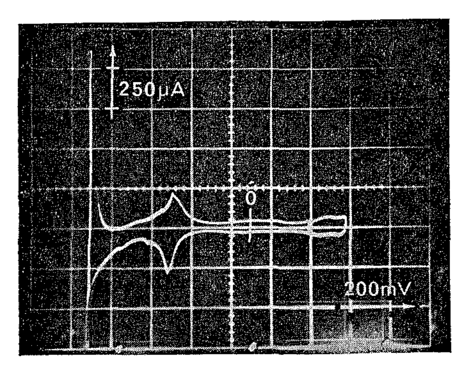


Fig. 4

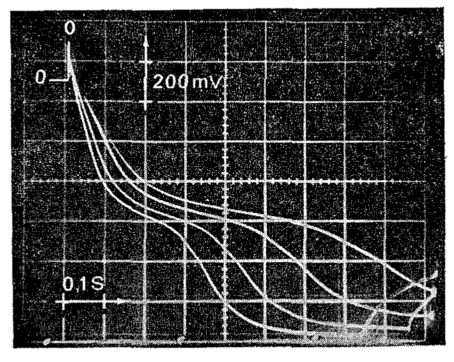


Fig. 5

Fig. 4. — Courbes de voltammétrie cyclique en présence d'ions Br^- : H_2SO_4 1 N, $C_{Tl^+} = 1{,}55\ 10^{-3}$ mole.l^{-1}, $C_{Br^-} = 5{,}4\ 10^{-3}$ mole.l^{-1}, $v = 200$ mV.s^{-1}.

Fig. 5. — Courbes chronopotentiométriques : H_2SO_4 1 N, $C_{Tl^+} = 1{,}55\ 10^{-3}$ mole.l^{-1}, $C_{Br^-} = 5{,}44\ 10^{-3}$ mole l^{-1}, de gauche à droite : $i = 0{,}475$, 0,375, 0,275 et 0,2 mA.cm^{-2}.

L'étude des courbes chronopotentiométriques en absence et en présence (*fig.* 5) d'ions Br^- permet de constater que le produit $i\tau$ est sensiblement constant

$$(75\ \mu\ C.cm^{-2} < i\,\tau < 86\ \mu\ C.cm^{-2} \text{ en absence de } Br^-;$$

$$96\ \mu\ C.cm^{-2} < i\,\tau < 98\ \mu\ C.cm^{-2} \text{ en présence de } Br^-),$$

et que le rapport $T = \tau$ inverse/τ direct est voisin de 1 (0,9 sans Br^-, 0,86 avec Br^-); ceci confirme qu'il y a, dans les deux cas, formation d'une couche adsorbée du thallium sur l'or.

Discussion. — La variation des intensités des pics anodiques et cathodiques, le produit $i\,\tau =$ Cte et la valeur du rapport T voisine de 1 en absence et en présence d'ions Br^- permettent de supposer (8) que la formation de la couche dans la zone étudiée se fait avec une quantité d'électricité constante et n'est pas contrôlée par la diffusion des ions Tl^+ de la solution vers l'électrode. La quantité d'électricité mesurée dans la zone de tension du premier pic vaut à peu près la moitié de la quantité d'électricité correspondant à la formation d'une monocouche d'espèce thallium totalement déchargée ($q = 137\ \mu$ C.cm^{-2} avec $r = 1{,}71$ Å). La détermination de la valence d'électrosorption [(9), (10)] de Tl^+ sur l'or permettrait de préciser la nature de l'espèce adsorbée.

Le rétrécissement du pic en présence de Br^- conduit à penser (11) que les interactions latérales entre espèces thallium adsorbées diminuent en présence de Br^-.

De plus la diminution de ΔU_p en présence de Br^- confirme les travaux de Gerischer et coll. [1] : l'adsorption des anions Br^- entraîne un déplacement de e^{cn} vers des valeurs plus négatives; ceci traduit la modification du travail d'extraction électronique, donc du comportement du support vis-à-vis de l'adsorption.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) D. M. Kolb, M. Przasnyski et H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, 54, 1974, p. 25-38.
(2) C. J. Smithells, *Metal reference Book*, Butterworth, London, 1962.
(3) E. Schmid et H. R. Gygax, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 300-319.
(4) W. J. Lorenz, H. D. Hermann, N. Wuthrich et F. Hilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, p. 1167-1177.
(5) R. Adzic, E. Yeager et B. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, p. 474-484.
(6) A. Bewick et B. Thomas, *J. Electroanal. Chem.*, 65, 1975, p. 911-931.
(7) B. J. Bowles, *Electrochemica Acta*, 10, 1975, p. 717-729.
(8) G. J. Hills, D. J. Schiffrin et J. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 157-164.
(9) J. W. Schultze et K. J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.*, 44, 1973, p. 63-81.
(10) R. Durand, B. Nguyen et M. J. Barbier, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 1065-1073.
(11) J. W. Schultze et D. Dickertmann, *Surf. Sc.*, 54, 1976, p. 489-505.

E.R.A. C.N.R.S. n° 388,
E.N.S. d'Électrochimie et Électrométallurgie,
Domaine universitaire,
38401 *Saint-Martin d'Hères;*

Imperial College of Science and Technology,
Department of Metallurgy and Materials Sciences,
Prince Consort Road,
London SW 7, 2 BP,
Grande-Bretagne.

PHOTOCHIMIE. — *Mécanisme de photolyse infrarouge de* SF_6. Note (*) de MM. **Jacques Dupré**, **Pierre Pinson**, Mme **Janine Dupré-Maquaire**, MM. **Claude Meyer** et **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Alfred Kastler.

On présente une étude du taux de dissociation de $^{32}SF_6$ en fonction de la pression dans une gamme comprise entre 10^{-2} et 0,3 Torr. Un mécanisme qui peut être mis en équation rend compte de façon satisfaisante des effets de pression observés.

Nous avons déjà présenté un travail qualitatif (1) sur la photolyse infrarouge de SF_6. Cette méthode a suscité de nombreux travaux tant aux Etats-Unis [(2), (3)] qu'en Union soviétique [(4), (5)] ainsi qu'en Allemagne (6). Nous avons poursuivi ces travaux et nous présentons ici les résultats quantitatifs d'une analyse des effets conjugués de l'énergie du laser de pompage à CO_2, et de la pression du gaz, SF_6, soumis à ce rayonnement.

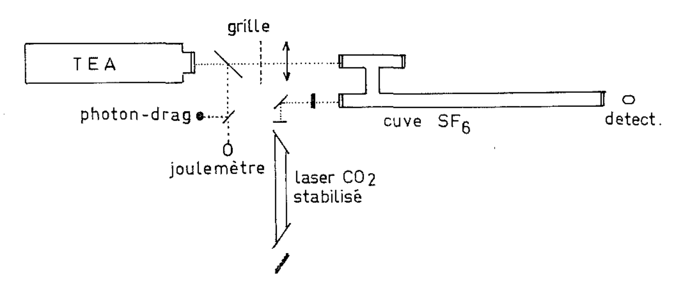


Fig. 1. — Dispositif expérimental permettant l'irradiation et la mesure du coefficient de dissociation de SF_6.

Le montage expérimental est présenté sur la figure 1. Le laser TEA à gaz carbonique délivre sur une raie, (P_{18} ; $\nu_3-\nu_1$), des impulsions dont l'énergie atteint 2,5 J. Leur durée est de 40 ns ce qui correspond a une puissance instantanée de 60 MW. Une lentille en NaCl focalise l'énergie laser dans une cuve en cuivre contenant SF_6 pur (9). Comme le montre la figure cette cuve comporte deux chambres en communication. Dans la plus courte, on focalise l'énergie laser. On évite ainsi les réflexions multiples dans la cuve qui, bien qu'améliorant le rendement de l'expérience, risquent de fausser l'interprétation du rôle de la pression. La plus longue partie de la cuve est traversée par le faisceau d'un laser continu à gaz carbonique. Ce laser est réglé sur la raie P_{18} ($\nu_3-\nu_1$) qui est en coïncidence parfaite avec la raie $P_{33}-A_2$ de SF_6 (7). La fréquence du laser est stabilisée à mieux que 1 MHz, et l'intensité du faisceau est très fortement atténuée à l'entrée de la cuve de mesure. Avec ces précautions et pour des pressions inférieures à 0,3 Torr la détermination du coefficient d'absorption de SF_6, avant et après l'irradiation, fournit un coefficient de dissociation β^*. Bien que la mesure ne porte que sur l'espèce $^{32}SF_6$, nos études antérieures nous ont montré que la molécule $^{34}SF_6$ n'était pas dissociée. Ce coefficient β^* est donc très proche du coefficient d'enrichissement isotopique β défini par

$$\beta = \frac{\left| {}^{34}S/{}^{32}S \right|_{irr}}{\left| {}^{34}S/{}^{32}S \right|_0}.$$

Nous avons mesuré β*, en faisant varier la pression de SF_6, pour différentes énergies des impulsions laser. La pression est mesurée au moyen d'une jauge « Mac Leod ». Les expériences ont porté sur du gaz pur, dans un domaine de faibles pressions comprises entre 0,3 et 10^{-2} Torr. Nous avons utilisé des grilles d'opacité variable pour atténuer l'énergie des impulsions laser. Le résultat des mesures portant sur 100 irradiations est

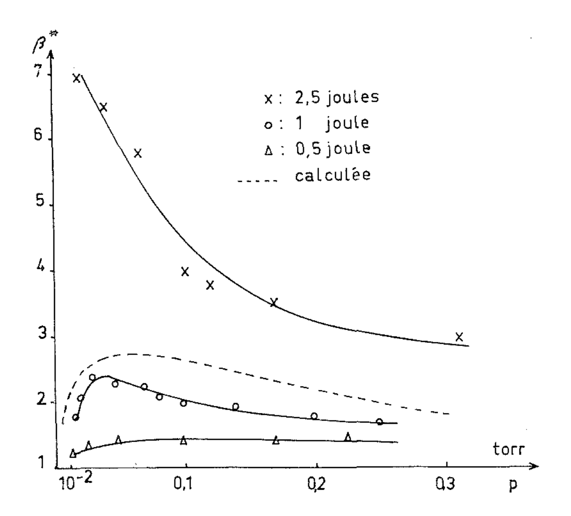


Fig. 2. — Courbes donnant le coefficient de dissociation β* en fonction de la pression pour différentes énergies du laser. La courbe est calculée pour 1,5 J.

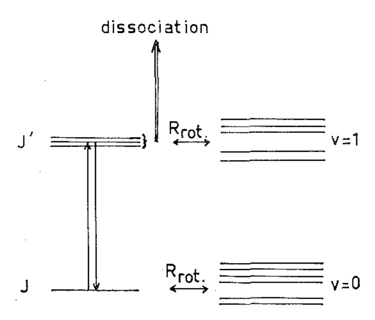


Fig. 3. — Représentation schématique du modèle utilisé pour la reconstitution sur ordinateur.

présenté sur la figure 2. Pour que la courbe soit significative pour l'énergie de 0,5 J, nous l'avons tracée pour 200 irradiations. On constate que β* augmente avec l'énergie laser, ce qui a déjà été signalé. Ce qui n'apparaît pas dans les travaux antérieurs réalisés dans une gamme de pression plus élevée, c'est le fait que β* passe par un maximum quand l'énergie laser reste inféiieure à 1,5 J soit 3 GW/cm^2. La pression correspondant à ce maximum diminue quand l'énergie laser augmente. Quand on utilise l'énergie totale du laser, nous n'avons pas mis de maximum en évidence, dans la gamme de pressions explorée.

Ce comportement nous permet de proposer un schéma possible du mécanisme dissociatif. Des schémas tenant compte uniquement des transitions vibrationnelles multiphotoniques ont été proposés en particulier par Bloembergen ([8]). Tous ces modèles ne tiennent pas compte de la structure rotationnelle des niveaux vibrationnels de la molécule $^{32}SF_6$. Nous proposons un mécanisme qui se présente sous forme d'un système d'équations différentielles que nous avons résolu par ordinateur. La figure 3 indique les phénomènes que nous avons fait intervenir. Nous admettons qu'il y a d'abord absorption classique du rayonnement laser par les molécules $^{32}SF_6$. Selon Hinckley et coll. ([7]) les transitions d'absorption seraient principalement P_{31}, P_{32}, P_{33}, P_{34} de $v_{v_3} = 0 \rightarrow v_{v_3} = 1$. Les molécules portées dans le niveau $v_{v_3} = 1$ J = 30, 31, 32, 33 peuvent alors sous l'action du champ électromagnétique intense donner lieu à des absorptions de type multiphotonique qui les amèneront à leur énergie de dissociation.

Pour expliquer les effets de pression, il faut introduire des mécanismes de relaxation rotationnelle. Nous admettrons donc que durant l'impulsion, la relaxation rotationnelle peut jouer un rôle. Comme le montre la figure 3, elle agit dans l'état vibrationnel $v_{v_3} = 0$ en réalimentant en permanence le niveau rotationnel J = 33. Mais elle agit de façon antagoniste dans $v_{v_3} = 1$ puisqu'elle répartit vers des niveaux rotationnels inactifs la population de J = 32. Ce modèle est très rudimentaire : il est en particulier difficile de savoir combien de niveau rotationnels dans $v_{v_3} = 1$ sont concernés par l'absorption multiphotonique. Néanmoins la figure 2 montre qu'en utilisant des valeurs connues des constantes de relaxation de SF_6, on peut avec ce modèle reproduire de façon satisfaisante l'allure générale des courbes observées.

Des calculs plus systématiques et d'autres expérimentations sont en cours pour éprouver ce modèle. Malgré ses imperfections il faut insister sur le fait qu'il fournit une interprétation des effets de pression observés dans l'enrichissement isotopique par photolyse infrarouge.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

([1]) J. Dupré, P. Pinson, J. Dupré-Maquaire, C. Meyer et P. Barchewitz, *Comptes rendus*, 282, série B, 1976, p. 357.

([2]) J. L. Lyman, R. J. Jensen, J. Rink, C. P. Robinson et S. D. Rockwood, *Appl. Phys. Lett*, 27, n° 42, 1975, p. 87.

([3]) J. L. Lyman et S. D. Rocwood, *J. Appl. Phys.*, 47, n° 2, 1976, p. 595.

([4]) R. V. Ambartsumyan, Yu A. Gorokhov, V. S. Letokhov et G. N. Makarov, *ZHEFT. Pis. Red.*, 21, n° 6, 1975, p. 171.

([5]) V. S. Letokhov, *Laser Focus*, avril 1976.

([6]) G. Hancock, J. D. Campbell et K. H. Welge, *Optics Comm.*, 16, n° 1, 1976, p. 177.

([7]) P. S. McDowel, H. W. Galbraith, B. J. Krohn, C. D. Cantrel et E. D. Hinkley, *Optics Comm.*, 17, n° 2, 1976, p. 178.

([8]) N. Bloembergen, *Optics Comm.*, 15, n° 3, 1975, p. 416.

([9]) Au point de focalisation, le flux d'énergie dépasse 5 GW/cm^2.

Laboratoire d'Infrarouge associé au C.N.R.S.,
Université de Paris-Sud,
Bât. 350,
91405 *Orsay.*

MÉTALLURGIE. — *Amélioration des propriétés mécaniques des alliages de cobalt-nickel-chrome*, CoNi (20) Cr (20), *par oxydation interne*. Note (*) de M. **Nobuzo Terao** et Mme **Gisèle Heckmus**, présentée par Jean-Jacques Trillat.

Des précipités lamellaires se forment par oxydation interne dans les alliages CoNi (20) Cr (20) contenant de l'aluminium et certains éléments additionnels en faible teneur. Ils présentent un effet bénéfique en augmentant la résistance à la rupture par traction tout en conservant la ductilité des alliages. A partir des poudres d'alliage, traitées par oxydation interne sous pression d'oxygène extrêmement faible, produite par un système à l'équilibre H_2-H_2O, des matériaux composites, renforcés par des précipités lamellaires dispersés dans la matrice d'alliage, sont élaborés.

Des précipités lamellaires se forment par oxydation interne dans les alliages de cobalt (CoNiCr : Ni, Cr 20 % en poids, La, Si, Mn en faible teneur). Nous avons déjà rapporté ces phénomènes précédemment ([1]). Les précipités se forment sur des plans (111) de la matrice cubique à faces centrées dans des rapports étroits d'épitaxie. Leur composant principal est l'aluminium et leur structure est proche de l'alumine γ, avec toutefois certains éléments d'insertion tels le chrome, le lanthane, le manganèse ou le silicium. Microscopie, diffraction et analyse à la microsonde électronique nous ont permis de préciser toutes ces caractéristiques. L'aluminium se trouve dans l'alliage comme impureté.

Il est possible d'obtenir ces précipités lamellaires en grande quantité par oxydation pendant 100 h à 1 100°C sous pression extrêmement faible d'oxygène : pression correspondant à l'équilibre du système Cr-Cr_2O_3 à 900°C ou du système Ni-NiO à 500°C (c'est-à-dire à environ 10^{-23} Torr). Dans ce cas, la couche d'oxyde externe est très faible (quelques centaines d'angstroms d'épaisseur) et les précipités lamellaires commencent à apparaître à une profondeur de quelques microns.

La cinétique d'oxydation des alliages montre que ces précipités jouent le rôle de barrière à la diffusion et ont ainsi un effet bénéfique en augmentant la résistance à l'oxydation à haute température ([2]). De même, il a été observé que la présence des précipités lamellaires augmente la résistance à la rupture par traction tout en conservant la ductilité des alliages. Sur la base de résultats expérimentaux reportés dans cet article, nous proposerons une application importante *via* la métallurgie des poudres : élaboration d'un matériau composite renforcé par dispersion de précipités lamellaires dans une matrice d'alliage.

Des éprouvettes de traction ont été préparées à partir d'une tôle recuite 1 h à 1 100°C et trempée dans l'eau salée. Leurs dimensions sont les suivantes : épaisseur 0,09 mm, longueur et largeur de la partie utile, 6 et 3 mm, respectivement. Les têtes d'éprouvette ont 6 mm de large. Les essais se font sur une machine « Instron » à la vitesse de 1,00 mm/mn. Les courbes de traction en trait continu, représentées dans la figure 1, sont relatives à trois alliages non traités par oxydation interne : CoNi (20) Cr (20), CoNi (20) Cr (20) La (0,2) et CoNi (20) Cr (20) Si (0,35).

Le traitement d'oxydation interne a lieu dans un tube de quartz pendant 100 h à 1 100°C. Nous avons choisi comme agent d'oxydation le système Cr-Cr_2O_3 à l'équilibre à 900°C comme décrit dans ([1]). Les précipités se forment dans les zones sous-jacentes aux deux faces de l'éprouvette et l'épaisseur totale de ces zones riches en précipités lamellaires atteint environ 40 μ. La zone médiane ne subit pas d'oxydation. Les courbes tracées en pointillé sont relatives aux alliages traités par oxydation interne (*fig.* 1). Ces résultats montrent

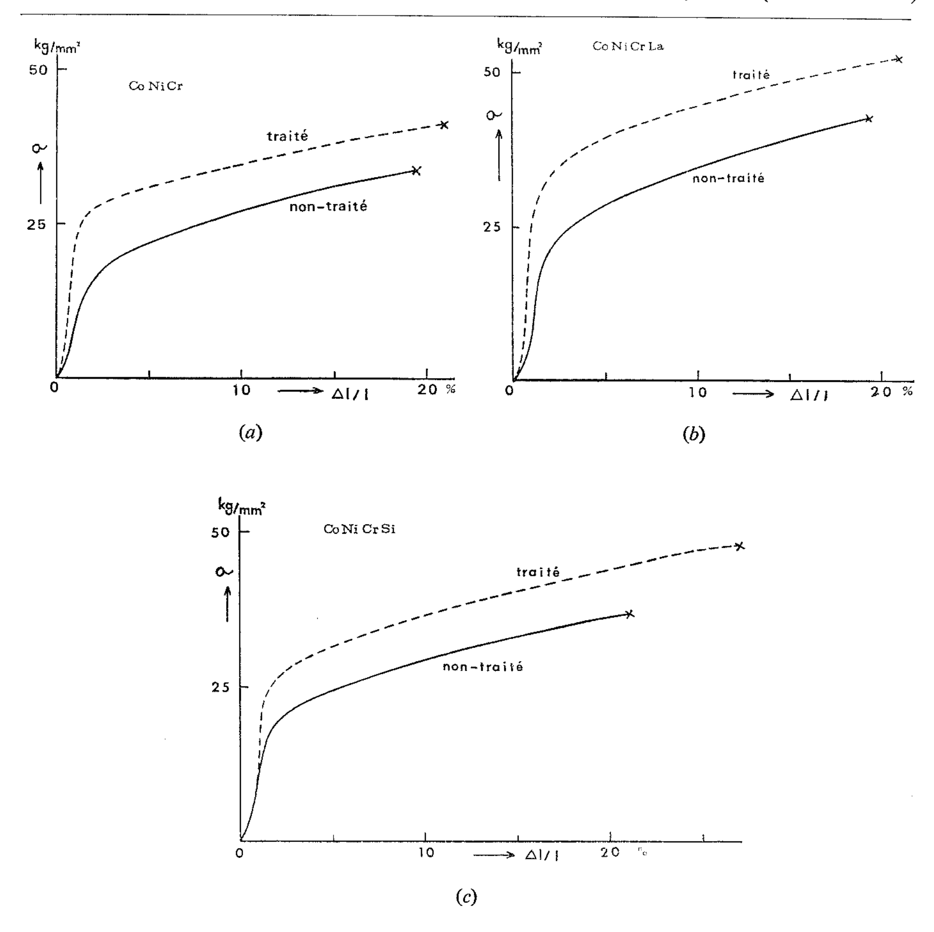


Fig. 1. — Courbes de traction : en ordonnées, l'effort exercé σ (kg/mm²) et en abscisses, l'allongement Δ 1/1 (%). Les lignes continues représentent les courbes de traction des alliages non traités et les lignes pointillées, celles des alliages traités par oxydation interne. × indique le point de rupture. (*a*), CoNi (20) Cr (20); (*b*), CoNi (20) Cr (20) La (0,2); (*c*), CoNi (20) Cr (20) Si (0,35).

que le traitement d'oxydation interne augmente considérablement la résistance à la rupture (de l'ordre de 25 à 30 %), par contre la ductilité reste pratiquement inchangée. Des essais de traction à 980°C montre encore une faible augmentation des propriétés mécaniques pour l'alliage CoNi (20) Cr (20) Si (0,48) à l'épaisseur 0,13 mm, traité en oxydation interne :

non traité : σ (rupture) : 6,1 kg/mm², allongement Δ 1/1 : 2,0 %;

traité : σ (rupture) : 7,0 kg/mm², allongement Δ 1/1 : 4,7 %.

Dans nos études faites jusqu'à présent, l'équilibre entre le métal et son oxyde à température T_1 est utilisé comme une source d'oxygène pour traiter les échantillons à la température T_2 [(1), (2)] :

$$Cr_2O_3 \overset{T_1}{\rightleftarrows} 2\,Cr + 3/2\,O_2 \quad \text{ou} \quad NiO \overset{T_1}{\rightleftarrows} Ni + 1/2\,O_2.$$

La température T_2 est plus élevée que T_1. Ce système est assez simple à réaliser et convient parfaitement pour de petits échantillons. Il manque, cependant, de flexibilité par suite du changement de la pression partielle d'oxygène et pose des difficultés pratiques pour de plus grands échantillons. Pour éviter ces inconvénients, R. C. Tucker a utilisé le système « courant hydrogène-vapeur d'eau » sur le principe d'équilibre suivant :

$$H_2O\,(\text{solide}) \overset{T_1}{\rightleftarrows} H_2O\,(\text{vapeur}) \quad \text{et} \quad H_2O\,(\text{vapeur}) \overset{T_2}{\rightleftarrows} H_2 + 1/2\,O_2.$$

Il a ainsi confirmé qu'il est possible d'obtenir, par chauffage à $T_2 = 1\,100\text{-}1\,200°C$ avec T_1 (cryostat) à $-20 \sim -25°C$, des précipités lamellaires dans nos alliages sans former l'oxyde externe [3].

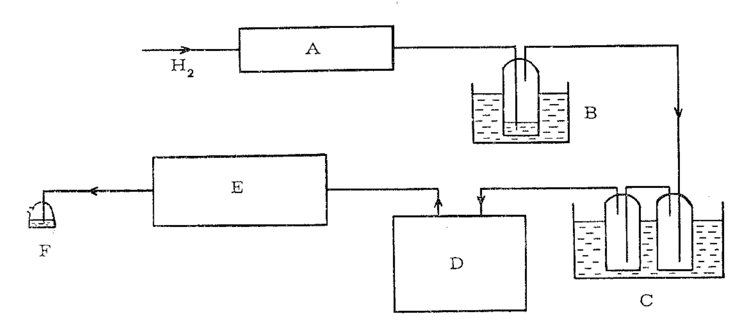


Fig. 2. — Schéma de l'appareil qui permet le traitement d'oxydation sous pression partielle extrêmement faible d'oxygène dans le système à l'équilibre : H_2-H_2O. A, four de catalyse; B, saturateur de vapeur d'eau; C, prérefroidissement; D, cryostat; E, four pour traitement d'oxydation; F, barboteur à huile.

On conçoit assez aisément qu'un tel effet puisse encore être accru par la quantité de précipités lamellaires inclus dans la matière d'alliage. Des poudres du même alliage traitées dans les mêmes conditions pourraient servir à l'élaboration de matériaux composites. L'augmentation des propriétés mécaniques apportée par les précipités lamellaires toucherait tout le volume de matière et en serait ainsi plus conséquente.

Nous avons tout d'abord préparé des copeaux d'alliage CoNi (20) Cr (20), copeaux réduits par la suite en poudre par un broyeur à marteaux de carbure de tungstène. Les poudres triées sur un tamis de 0,125 mm sont utilisées pour préparer les pastilles comprimées. L'alliage CoNi (20) Cr (20) de structure c. f. c. se transforme partiellement en phase hexagonale-compacte par la déformation mécanique due au broyage et il est alors très difficile de comprimer des poudres broyées [4]. Cependant, ces poudres reprennent la structure c. f. c., phase ductile, après chauffage de 24 h à 1100°C dans un courant hydrogène et on peut alors les comprimer facilement.

La figure 2 montre le schéma de l'appareil d'oxydation interne dans le système H_2-H_2O. L'hydrogène à pression atmosphérique passe tout d'abord dans un four de catalyse (A) où l'on supprime l'oxygène existant en tant qu'impureté. La vapeur d'eau est fournie par le saturateur (B) refroidi par (eau + glace). La partie de pré-refroidissement (C) est refroidie par un mélange de (glace + NaCl). Le cryostat (D) est maintenu à une température constante bien choisie pour contrôler la pression partielle d'oxygène du système H_2-H_2O. Les poudres d'alliages sont placées dans le four (E) et oxydées pendant 50 h à 1 100°C (température

de cryostat : $-20°C$). La pression partielle d'oxygène dans ces conditions est à environ 10^{-19} Torr.

Nous avons utilisé la méthode de cyclage thermomécanique, développée par A. Berghezan pour préparer les échantillons de composite ([5]). Tout d'abord, deux sortes de pastilles comprimées sont préparées à partir des poudres fines non traitées et traitées par oxydation interne (dimensions des pastilles : $50 \times 12 \times 8$ mm). Ensuite, les pastilles sont placées sous vide dans une gaine en acier inoxydable ou alliage CoNi (20) Cr (20) Si (0,35) La (0,1) Mn (0,6). La gaine et les pastilles qu'elle contient sont laminées à froid et à chaud (1 000°C environ). Un matériau composite a été préparé selon cette technique sous forme de feuilles de 0,1 mm afin d'en comparer les propriétés aux feuilles d'alliages préparées de façon conventionnelle et traitées par oxydation interne.

Des essais de traction ont été menés à la fois sur des matériaux élaborés par la méthode précitée avec des poudres traitées et non traitées. Les résultats sont les suivants :

traité : σ (rupture) : 85 kg/mm^2, allongement Δ 1/1 : 13 %;

non traité : σ (rupture) : 77,5 kg/mm^2, allongement Δ 1/1 : 11 %.

Il faut toutefois noter que ces échantillons ont subi un écrouissage lors de leur élaboration, ce qui augmente leur résistance à la rupture. (En fait, après un recuit de 1 h à 1 100°C et trempe à l'eau, la résistance à la rupture diminue d'environ 10 kg/mm^2 et l'allongement Δ 1/1 augmente jusqu'à 20 % environ.) A 980°C, les essais de traction ont donné les résultats suivants :

traité : σ (rupture) : 10,6 kg/mm^2, allongement Δ 1/1 : 5 %;

non traité : σ (rupture) : 7,8 kg/mm^2, allongement Δ 1/1 : 4 %.

Ces résultats montrent une amélioration des propriétés de résistance à la rupture. Cependant, la technique de préparation pourrait encore être améliorée et nous pensons qu'elle apporterait un effet beaucoup plus important. De fait, de nettes difficultés ont surgi lors du laminage à chaud entraînant une oxydation externe des poudres et masquant ainsi l'augmentatoin réelle de résistance apportée par les précipités lamellaires.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

([1]) G. Heckmus et N. Terao, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 251 et 763.
([2]) N. Terao et G. Heckmus, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1069.
([3]) R. C. Tucker, (Communication personnelle, 1969).
([4]) N. Terao et H. Baroen, *Japan. J. Appl. Phys.*, 9, 1970, p. 1279.
([5]) United State Patent., N° 3 715 791, février 1973.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences appliquées,
Université catholique de Louvain,
1348 *Louvain-la-Neuve,*
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Mise en évidence d'une corrélation de Hammett en spectroscopie Raman pour les chloro-2 benzothiazoles substitués en position* 5 *ou* 6. Note (*)

de MM. **Abdelhakim Bouanane, Alain Brembilla, Jean-Marie Grosse** et **Pierre Lochon,** présentée par M. Georges Champetier.

Description de douze chloro-2 benzothiazoles substitués en position 5 ou 6. La vibration $\nu_{C=N}$ se traduit, en spectroscopie Raman, par une bande dont la fréquence varie linéairement avec la constante de Hammett du substituant.

L'étude de la cinétique de la polycondensation des bischloro-2 benzothiazoles avec les bisphénolates alcalins [(1), (2)] a été rendue possible par la synthèse de 12 chloro-2 benzothiazoles **1** diversement substitués en position 5 ou 6 :

Z substituant en 5 ou en 6.

La caractérisation du cycle thiazole de ces composés par la spectroscopie de vibration est particulièrement nette grâce à une vibration du squelette de symétrie A' (3) attribuée principalement au vibrateur $\nu_{C=N}$. Elle donne naissance à une bande forte en spectroscopie infrarouge et Raman située entre 1 470 et 1 495 cm^{-1} mise en évidence, depuis longtemps, sur les alcoyl-2 benzothiazoles [(4), (5)].

TABLEAU

Position de la bande $\nu_{C=N}$ *et caractéristiques des chloro-2 benzothiazoles substitués en* 5 *ou en* 6

Numéro du composé, nature et position du substituant		Fréquence Raman du vibrateur $\nu_{C=N}$ ($cm^{-1} \pm 0,5$)	F (°C)	Purification
1	NH_2–(6)	1 486	194 (litt. 191-192)	EtOH
2	CH_3–O–(6)	1 492	53-54	dist. (a)
3	CH_3–(6)	1 490	< 50 (litt. 49-50)	dist. (a)
4	CH_3–(5)	1 486	< 50 (litt. 41-42)	dist. (a)
5	H	1 484	liquide	dist. (a)
6	Cl–(6)	1 484	98	MeOH
7	COOH–(6)	1 480	200 (subl.)	Me–CN
8	Cl–(5)	1 480	69	dist.
9	CH_3–CO–(5)	1 479	136	heptane
10	CH_3–CO–(6)	1 478	130	heptane
11	CH_3–SO_2–(5)	1 476	194	Me–CN
12	CH_3–SO_2–(6)	1 475	154	Me–CN
13	NO_2–(6)	1 473	194 (litt. 191-192)	Et–OH

(a) Purification par distillation.

A cette occasion, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la substitution du cycle benzénique sur la position, en spectroscopie Raman, du maximum d'absorption de cette bande.

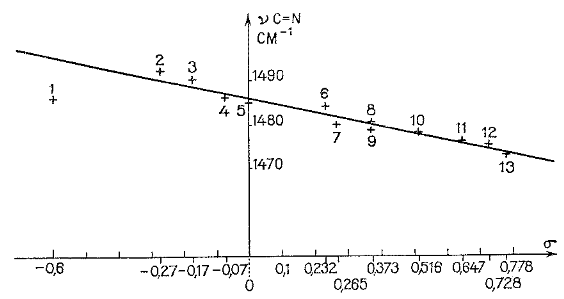
1. Préparation des composés. — Les composés avec un substituant en position 6 sont préparés à partir d'une aniline possédant ce groupement en para. On effectue une réaction de thiocyanation en ortho de la fonction amine selon un mode opératoire déjà décrit pour des composés bifonctionnels [(6), (7)]. Dans le cas présent, les conditions choisies sont celles qui conduisent à l'amino-2 benzothiazole **2** précipitant avec un bon rendement. Ce dernier est transformé en *o*.aminothiophénolate **3** par ouverture du cycle dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, puis cyclisé de nouveau, sans l'isoler, en mercapto-2 benzothiazole **4** sous l'influence du sulfure de carbone. Le composé final est obtenu par chloration à l'aide du chlorure de sulfuryle. Le dérivé méthoxylé ($Z = -O-CH_3$) nécessite l'utilisation, avec l'inconvénient d'un rendement médiocre, d'une réaction de Sandmeyer [d'après (8)] sur l'amino-2 benzothiazole **2**. En effet le substituant active fortement le cycle et provoque une chloration supplémentaire en position 7 :

Les benzothiazoles avec un substituant en position 5 sont préparés à partir des *o*.chloronitrobenzènes correspondants (2). On aboutit, par action d'un trisulfure alcalin, au même intermédiaire **3** que précédemment transformé de manière identique.

Le point de fusion et la méthode de purification de chaque dérivé chloré sont indiqués dans le tableau.

2. Spectroscopie Raman. — Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Coderg T-800 » équipé d'un laser hélium-néon « Spectra-Physic ». Tous les produits ont été étudiés à l'état de poudre et dans la mesure du possible à l'état fondu afin d'éliminer les bandes et les glissements de fréquence dus au réseau cristallin.

La position de la vibration $\nu_{C=N}$ est indiquée dans le tableau et dans les cas où les deux échantillonnages étaient possibles nous avons pris la fréquence correspondant à l'état fondu. Les valeurs ont été ensuite reportées sur un diagramme en fonction des constantes σ de Hammett (9) en prenant σ_m pour la position 5 et σ_p pour la position 6. Dans ces conditions, on observe que les points représentatifs sont alignés avec une bonne



Corrélation type Hammett de la fréquence Raman $\nu_{C=N}$ des chloro-2 benzothiazoles.

précision autour d'une droite moyenne. Seule la valeur correspondant à $Z = NH_2-$ (6) s'écarte notablement de la droite mais la constante de Hammett de ce substituant montre une variation importante selon les auteurs et le phénomène pris en considération pour la mesurer.

Lorsque l'on ne tient pas compte de ce dernier point, la méthode des moindres carrés permet de calculer la relation suivante représentée sur la figure.

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = -16{,}4\,\sigma + 1\,486.$$

Pour la vibration considérée, on peut en conclure que le cycle thiazole est relativement indépendant du noyau benzénique qui n'agit que par son effet inductif global au niveau du carbone 9.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) C. Blaise, A. Bouanane, A. Brembilla, P. Lochon et J. Néel, *J. Polymer Sc. Symposium*, 52, 1975, p. 137-155.

(2) A. Brembilla, *Thèse de Spécialité*, Nancy, 1974.

(3) G. Davidovics, J.-C. Panizzi, R. Guglielmetti, G. Mille, M. Conte et J. Chouteau, *J. Chim. phys.*, 5, 1974, p. 659.

(4) J. Metzger et C. Cherrier, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 71.

(5) J. Metzger et C. Cherrier, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 239.

(6) A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 641.

(7) A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 649.

(8) C. G. Stuckwisk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3417.

(9) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.

Laboratoire de Chimie Physique macromoléculaire,
C.N.R.S.-E.R.A. n° 23,
École nationale supérieure des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Préparation de phospholipides dérivés de l'homocholine.*

Note (*) de MM. **Nguyen Hoang Phuong**, **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs préparent les lécithines et les glycollécithines dérivées et l'homocholine en trois étapes à partir des diglycérides et des monoacylglycol. L'hétérocycle résultant de la condensation du chloro-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 avec un diglycéride ou un monoacylglycol est oxydé puis traité par la triméthylamine; les deux opérations peuvent être simultanées si l'on emploie l'oxyde de triméthylamine.

Nous avons récemment montré ([1]) que les lécithines et les glycollécithines **3** dont les synthèses étaient jusqu'ici laborieuses ([2]) peuvent être obtenues aisément en deux étapes selon le schéma de réactions suivant :

1 **2** **3**

avec A = $RCOOCH_2CH_2O-$, $RCOOCH_2CHO(COR')CH_2O-$.

A notre connaissance, les dérivés correspondants de l'homocholine **4** ne sont pas connus. Nous nous proposons de décrire une méthode de synthèse permettant d'accéder facilement à ces composés.

4 **5** **6**

En utilisant le même schéma de réactions dans lequel le chloro-2 oxo-2 dioxaphospholanne-1.3.2 **1** est remplacé par le chloro-2 oxo-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 **5** nous n'avons pas réussi à obtenir les dioxaphosphorinannes-1.3.2 intermédiaires **6** homologues de **2** bien que certains dérivés de l'homocholine **4** dans lesquels le substituant A est un reste alcoxyle léger, aryloxyle ou aminé, aient été préparés par cette méthode ([3]). Cet échec est dû probablement à la faible réactivité du chlorure d'acide **5** et à l'encombrement des diglycérides.

Par contre, les phospholipides de l'homocholine **4** peuvent être préparés par condensation du chloro-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 **7** sur les monoacylglycols et les diglycérides, suivie d'une oxydation et d'une ouverture du cycle à 6 chaînons par la triméthylamine.

Étant donné la grande réactivité de **7**, la phosphorylation des monoacylglycols et des glycérides AH (étape *a*) se fait facilement à température inférieure à 20°C. Le phosphite

cyclique **8** ainsi obtenu est ensuite oxydé en phosphate **6** (étape *b*) au moyen de l'hydroperoxyde de tertiobutyle; le phospholipide s'obtient par action de la triméthylamine (étape *c*) sur **6**. On peut réduire les deux étapes *b* et *c* en une seule par emploi de l'oxyde

A H + Cl–P(O–)(O–) (**7**) —a→ A–P(O–)(O–) (**8**) —(O), b→ A–P(=O)(O–)(O–) (**6**)

8 —$ONMe_3$→ **4**; **6** —c, NMe_3→ **4**

4 : $A-P(=O)(O^{\ominus})-OCH_2-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}Me_3$

$A = RCOOCH_2CH_2O-$, $RCOOCH_2-CHO(COR)-CH_2O-$.

de triméthylamine anhydre (TAMO). Ce réactif a été utilisé dans la préparation des sels internes de phosphorylhomocholine à partir des phosphites cycliques correspondants ([4]).

Ce procédé est simple et convient aussi bien pour les phospholipides de l'homocholine porteurs des groupements esters saturés ou non.

1.2. Dipalmitoylhomolécithine **4** *a*. — Le D. L. dipalmitoyl-1.2 glycéride est phosphorylé au moyen du chloro-2 dioxaphosphorinanne-1.3.2 **7** en présence de triéthylamine comme accepteur de HCl dans le benzène anhydre à 20°C; on obtient le composé **8** *a* pâteux avec un rendement presque quantitatif [infrarouge : plaques KBr : (C=O) : 1 730 cm^{-1} (POC) : 1 065–1 045 cm^{-1} et (P<O—O>) : 930 cm^{-1}].

Ce composé oxydé ensuite par l'hydroperoxyde de tertiobutyle en solution à 90 % dans le tertiobutanol, conduit au phosphate cyclique **6** *a* (Rdt brut : quantitatif, F 64 – 65°C; [infrarouge : (P=O) : 1 275 – 1 235 cm^{-1}; (C=O) : 1 735 cm^{-1}; (P–O–C) : 1 020 – 1 030 cm^{-1} et (P<O—O>) : 940 cm^{-1}].

Par traitement avec NMe_3 acétonique en autoclave à 70-80°C pendant une semaine **6** *a* est converti en homolécithine **4** *a*.

Rdt 65 %, F 231°C.

RMN^{1}H : $\overset{+}{N}Me_3$: $3{,}32.10^{-6}$, singulet (9 H); CHO : $5{,}22.10^{-6}$, massif (1 H); $CH_2-C(O)$: $2{,}3.10^{-6}$, triplet (4 H).

Infrarouge (*pastille KBr*) : (C=O) : 1 725 cm^{-1}; ($P(=O)-O^-$) : 1 240 et 1 225 cm^{-1}; (POC) : 1 050 cm^{-1}.

C.C.M. : gel de silice $-HCCl_3/MeOH/H_2O$: (65/25/4). $R_f = 0{,}5$ (même R_f que la lécithine correspondante).

Analyse : $C_{41}H_{82}O_8NP$, calculé %, C 65,8; H 10,84; N 1,87; P 4,15; trouvé %, C 63,45; H 10,21; N 2,06; P 4,19.

Le composé **8** *a* sous l'action de TAMO dans l'acétone se transforme en homolécithine **4** *a* avec un rendement de 55 %.

De la même manière, les glycolhomolécithines suivantes ont été préparées.

OLÉYLGLYCOLHOMOLÉCITHINE : **4** *b* :

8 *b* $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7C(=O)OCH_2CH_2O-P\langle O\text{—}O\rangle$

liquide légèrement coloré, rendement brut : quantitatif.

Infrarouge (*plaque KBr*) (C=C) : 1 730 cm^{-1}; (P—O—C) : 1 055 cm^{-1} et (P⟨O—O⟩) : 930 cm^{-1}.

RMN—$CDCl_3$, TMS interne :

$$CH=CH : 5{,}43.10^{-6}, \quad \text{triplet-5 c/s.}$$

4 *b* $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7C(=O)OCH_2CH_2O-P(=O)(OCH_2CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}Me_3)O^{\ominus}$

produit cireux (obtenu après passage sur une colonne d'acide silicique (100 Mesh) élué par un mélange $HCCl_3$—MeOH (1/9).

— Rdt = 50—60 %

— RMN^{1}H ($CDCl_3$—TMS) : $\overset{+}{N}Me_3$: $3{,}3.10^{-6}$ (9 H); CH = CH : $5{,}4.10^{-6}$, triplet (2 H).

— CCM : $R_f = 0{,}4$.

MYRISTOYLGLYCOLHOMOLÉCITHINE : **4** *c*. — Solide blanc, F = 242°C, rendement total basé sur **7** : 65-70 % — CCM : $R_f = 0{,}4$.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) NGUYEN HOANG-PHUONG, NGUYEN THANH-THUONG et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 229.

(2) P. E. VERKADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1993; E. BAER, *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 257; L. L. M. VAN DENEEN et G. M. DE HAAS, *Advances Lipides Res.*, 2, 1964, p. 167; A. J. SLOTBOOM et P. P. M. BONSEN, *Chem. Phys. Lipides*, 5, 1970, p. 301.

(3) N. T. THUONG et P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 667.

(4) J. F. BRAULT et P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim, Fr.*, 1974, p. 677.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine,
C.N.R.S.-D.R.M.E.,
45045 *Orléans Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacement d'un équilibre chimique par un champ électrique.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Thiebaut, Jerzy Malecki** et M. **Jean Barriol**, Correspondant de l'Académie.

L'influence du champ électrique sur un équilibre chimique est déduit par un calcul thermodynamique d'une part et par un calcul microscopique en utilisant le modèle de Onsager d'autre part. Le modèle microscopique conduit à une expression de l'énergie libre en désaccord avec les conditions expérimentales, ce qui semble le rendre mal approprié pour expliciter la variation de la constante d'équilibre lorsque le champ électrique est appliqué.

Un champ électrique intense peut déplacer un équilibre chimique de façon à favoriser les espèces les plus polaires. Cet effet se traduit par une variation non linéaire de la permittivité. Il a été mis en évidence dans des mesures du facteur de Piekara $\Delta\varepsilon/E^2$ dans divers systèmes présentant un équilibre d'association par liaison hydrogène [(1), (2)] ou un équilibre d'isomérie conformationnelle (3).

Deux approches ont été proposées pour rendre compte de cet effet :

La première (1) est un calcul thermodynamique dans lequel la partie électrique de l'énergie libre figure explicitement.

La variation d'énergie libre du volume v du diélectrique, dans l'approximation où v est supposé constant, peut s'écrire sous la forme :

(1) $$d\mathscr{F} = -S\,dT - v\,\varepsilon_0\,\varepsilon\,E\,dE,$$

avec $$\mathscr{F} = U - TS - v\,ED.$$

L'intégration de $d\mathscr{F}$ à température et permittivité constantes, conduit à

(2) $$\mathscr{F}(E) = \mathscr{F}_0 - \frac{v}{2}\varepsilon_0\,\varepsilon\,E^2,$$

en laissant de côté les termes d'ordre supérieur dus au caractère non linéaire du diélectrique. $\mathscr{F}_0$ est l'énergie libre à champ nul.

Pour un équilibre de la forme générale

$$\nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \rightleftarrows \nu''_1 A''_1 + \nu''_2 A''_2 + \ldots,$$

la constante d'équilibre peut se déduire de l'énergie libre par la relation

(3) $$RT \operatorname{Log} K(E) = -\frac{\partial \mathscr{F}(E)}{\partial \xi},$$

où ξ est le paramètre d'avancement de la réaction.

En tenant compte de [2] et en notant K_0 la constante d'équilibre à champ nul, nous avons :

$$\text{(4)} \qquad \mathrm{RT\,Log}\frac{\mathrm{K(E)}}{\mathrm{K}_0} = \frac{v}{2}\varepsilon_0\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\mathrm{E}^2.$$

La variation de ε avec ξ peut se déduire de la relation de Onsager et, en supposant que ε_∞ est indépendant de l'avancement de la réaction, on arrive à l'expression de la variation de la constante d'équilibre donnée dans la référence [1] :

$$\text{(5)} \qquad \mathrm{Log}\frac{\mathrm{K(E)}}{\mathrm{K}_0} = \frac{\varepsilon^2(\varepsilon_\infty+2)^2}{2\varepsilon^2+\varepsilon_\infty^2}\,\frac{\mathrm{E}^2}{18\,k^2\,\mathrm{T}^2}\sum_i \nu_i\,\mu_i^2,$$

où ν_i est compté positivement lorsqu'il s'agit de ν_i'' et négativement pour ν_i'.

La seconde méthode d'étude [2] de la variation de la constante d'équilibre avec le champ appliqué utilise le modèle de Onsager. La relation de départ est l'expression de l'énergie potentielle d'une molécule porteuse du moment permanent $\boldsymbol{\mu}_i$ dans une orientation quelconque, soit

$$\text{(6)} \qquad \mathrm{U}_i = -\boldsymbol{\mu}_i.\mathbf{F},$$

F désignant le champ local dans la cavité.

Cette expression est habituellement utilisée comme fonction de force régissant la loi dynamique de la rotation moléculaire. Par contre, son emploi actuel au problème différent du calcul de la variation d'énergie lors de l'établissement du champ exige l'examen des conditions expérimentales, ce qui ne peut être fait qu'en passant au point de vue macroscopique.

A cet effet, nous considérons l'intégrale de configuration monomoléculaire construite avec U_i, soit :

$$\text{(7)} \qquad \zeta_i = \frac{1}{4\pi}\int e^{-\mathrm{U}_i/k\mathrm{T}}\,d\Omega \simeq 1+\frac{\mu_i^2\,\mathrm{F}^2}{6\,k^2\,\mathrm{T}^2}.$$

La contribution à la variation d'énergie libre correspondante s'écrit :

$$\text{(8)} \qquad -k\,\mathrm{T\,Log}\,\zeta_i \simeq -\frac{\mu_i^2\,\mathrm{F}^2}{6\,k\,\mathrm{T}},$$

d'où, pour le volume v du système constitué par le mélange de N_i molécules de moment μ_i des différentes espèces en équilibre

$$\text{(9)} \qquad \Delta\mathscr{F} = -\frac{\mathrm{F}^2}{6\,k\,\mathrm{T}}\sum_i \mathrm{N}_i\,\mu_i^2.$$

Cette expression a été utilisée [2] pour le calcul de l'influence du champ sur la réaction dans l'approximation où on néglige la modification du champ local **F** lors de la réaction et elle conduit dans ces conditions à

$$\text{(10)} \qquad \mathrm{Log}\frac{\mathrm{K(E)}}{\mathrm{K}_0} = \frac{\varepsilon^2(\varepsilon_\infty+2)^2}{(2\varepsilon+\varepsilon_\infty)^2}\,\frac{\mathrm{E}^2}{6\,k^2\,\mathrm{T}^2}\sum_i \nu_i\,\mu_i^2.$$

Cette relation a la même forme que la relation (5) obtenue par le calcul macroscopique. Elles diffèrent par le facteur $(2\,\varepsilon+\varepsilon_\infty)^2/3\,(2\,\varepsilon^2+\varepsilon_\infty^2)$ qui est en général différent de l'unité, sauf pour $\varepsilon = \varepsilon_\infty$.

L'origine de cette différence peut être mise en évidence en comparant la variation de l'énergie libre dans les deux calculs.

La comparaison est rendue plus facile en explicitant le champ local **F** dans la relation (9) par la relation classique

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{C}}{1-f\alpha} = \frac{\varepsilon(\varepsilon_\infty+2)}{2\,\varepsilon+\varepsilon_\infty}\mathbf{E}, \tag{11}$$

E étant le champ électrostatique agissant sur le diélectrique. Il en résulte

$$\Delta\mathscr{F} = -\mathrm{E}^2\,\frac{\varepsilon^2(\varepsilon_\infty+2)^2}{(2\,\varepsilon+\varepsilon_\infty)^2}\,\frac{\sum_i \mathrm{N}_i\mu_i^2}{6\,k\mathrm{T}}, \tag{12}$$

et compte tenu de la relation de Onsager :

$$\Delta\mathscr{F} = -\frac{\varepsilon_0\,v\,\mathrm{E}^2}{2}\,\frac{(\varepsilon-\varepsilon_\infty)\,3\,\varepsilon}{2\,\varepsilon+\varepsilon_\infty}. \tag{13}$$

La signification de cette expression s'obtient en remarquant qu'elle est de la forme

$$\Delta\mathscr{F} = -\frac{\varepsilon_0(\varepsilon-\varepsilon_\infty)\,v}{2}\int_v \mathbf{E}_0.\mathbf{E}_1\,d\tau \tag{14}$$

et représente ainsi la variation d'énergie libre du système constitué par une cavité de volume v dans le diélectrique de permittivité ε soumise au champ $\mathbf{E}_1$ lorsque cette cavité, primitivement remplie d'un continuum de permittivité ε_∞, est ensuite remplie du diélectrique. Le champ à l'intérieur passe alors de

$$\mathbf{E}_0 = \frac{3\,\varepsilon}{2\,\varepsilon+\varepsilon_\infty}\mathbf{E} \ \text{à}\ \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}.$$

On notera que l'état initial ne correspond pas à la cavité vide, ce qui s'explique par le fait que l'expression de U_i laisse de côté l'énergie de polarisation de la molécule i dans le champ appliqué.

En conclusion, l'expression (13), déduite pour $\Delta\mathscr{F}$, représente l'action d'une modification du champ appliqué de $\mathbf{E}_0$ à **E** sur la substance étudiée. Mais cette variation du champ correspond au modèle classique de Fröhlich [4] et non pas aux conditions expérimentales qui sont respectées par ailleurs dans le calcul thermodynamique et pour lesquelles le champ appliqué est augmenté de 0 à E.

Il semble donc que le calcul microscopique, sur la base de la cavité de Onsager, ne convienne pas pour évaluer la variation de la constante d'équilibre avec le champ électrique et que dans ce cas il faille utiliser le calcul thermodynamique.

(*) Séance du 4 juin 1976.

(1) J.-L. Rivail et J.-M. Thiebaut, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, II, 70, 1974, p. 430.
(2) J. Malecki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, II, 72, 1976, p. 104.
(3) J.-M. Thiebaut, J. L. Rivail et J. L. Greffe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, II (à paraître).
(4) J. Barriol, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 637.

J. B. et J.-M. T. :
Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Nancy I
E.R.A. n° 22 *du C.N.R.S.*,
Case Officielle 140,
54037 *Nancy Cedex;*
J. M. :
Académie Polonaise des Sciences,
Institut de Physique moléculaire,
17/19 *Smoluchowskiego,*
60-179 *Poznan,*
Pologne.

CATALYSE. — *Étude de l'interaction platine-hydrogène entre* 298 *et* 773 K. Note (*)
de MM. **Henri Charcosset**, **Roger Frety**, Mme **Ginette Leclercq**, M. **Bernard Neff** et Mme **Bernadette Tardy** [1], présentée par M. Paul Laffitte.

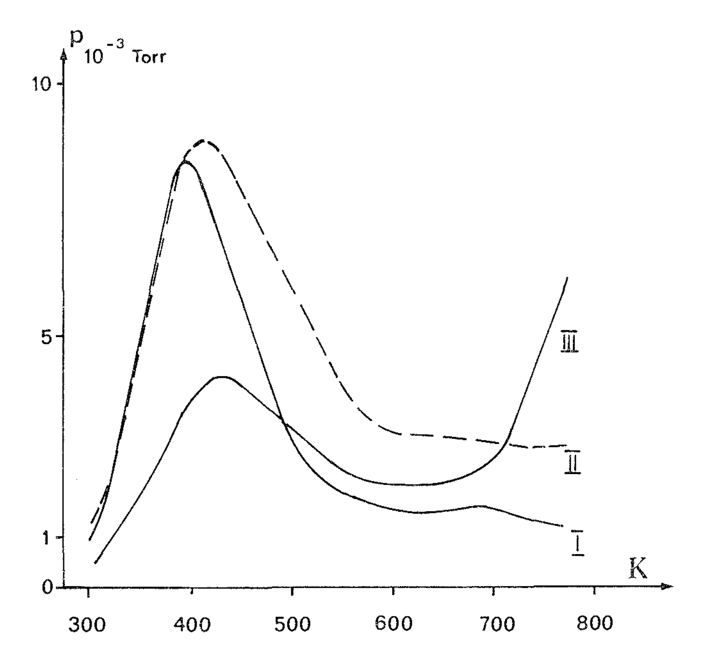
De la mousse de platine et des catalyseurs Pt/Al_2O_3 ou SiO_2 ou MgO ont été étudiés par thermodésorption sous vide entre 298 et 773 K. Après mise en contact avec H_2 à 773 K et refroidissement sous H_2, une espèce (PtH) ayant des propriétés particulières est détectée en proportion appréciable. Elle se désorbe seulement à température élevée et est très peu réactive vis-à-vis de O_2 à la température ambiante.

La conversion des hydrocarbures sur catalyseurs au platine a lieu en atmosphère d'hydrogène à des températures très différentes suivant la réaction considérée. L'interaction Pt-H_2 jouant forcément un rôle dans ces réactions, il s'avère important d'en préciser les caractères. La désorption thermique programmée est l'une des techniques permettant d'aborder ce problème. Ainsi, Tsuchiya et coll. [2] observent quatre pics α, β, γ et δ de thermodésorption à 173, 253, 363 et 573 K après adsorption de H_2 sur noir de platine entre 77 et 323 K. Après adsorption de H_2 sur monocristal de platine à 125 K, Lu et Rye [3] trouvent un seul pic de thermodésorption pour la face 111 (330 K), deux pics pour la face 110 (260 et 350 K) et au moins cinq pics dont les deux principaux vers 250 et 430 K pour la face 100.

Dans la présente Note, nous soulignons l'influence de la température T de mise en contact du platine avec l'hydrogène ($293 < T < 773$ K) sur les spectres de thermodésorption. L'échantillon est d'abord traité sous H_2, et sous vide obtenu par une pompe à diffusion de mercure et des pièges à azote liquide, à 773 K. Il est ensuite mis en contact avec H_2 ($p = 100$ Torr) pendant 1 h à la température T, refroidi sous H_2 à température ambiante et désorbé pendant 1 h. La thermodésorption est alors conduite à la vitesse de chauffage de $10\ K.mn^{-1}$; la pression de H_2 au voisinage de l'échantillon ne dépasse jamais 5.10^{-6} à 5.10^{-5} Torr suivant les cas. Le ballon de réserve de la pompe à diffusion de mercure porte une tête de jauge « Pirani » et est relié à une pompe à palettes à deux étages par l'intermédiaire d'un tube capillaire. Le signal délivré par la jauge Pirani (p) est en première approximation proportionnel à la vitesse de désorption de l'hydrogène du catalyseur. Un analyseur quadripolaire « QS 100 B Riber » est placé en dérivation sur la rampe à vide qui conduit de l'échantillon au groupe de pompage. Les solides suivants ont été testés : mousse de Pt spectroscopiquement pure ($S = 0,04\ m^2/g$)-2 p. cent Pt/α-Al_2O_3 (Al_2O_3 SCS9 « Rhône-Progil » : $S = 24\ m^2/g$; p. cent d'atomes Pt accessibles aux gaz D (Pt) ~ 4)-10 p. cent Pt/Mg0 ($S = 300\ m^2/g$; D (Pt) ~ 20)-2 p. cent Pt/γ-Al_2O_3 (Al_2O_3 oxyde C « Degussa » : $S = 180\ m^2/g$; D (Pt) ~ 40)-0,6 p. cent Pt/γ-Al_2O_3 (catalyseur « Procatalyse » RG 404 : $S = 196\ m^2/g$; D (Pt) ~ 40)-1,5 p. cent Pt/SiO_2 (aérosil « Degussa » : $S = 200\ m^2/g$; D (Pt) ~ 40). La figure reproduit les spectres relatifs à ce dernier catalyseur. La courbe I obtenue après adsorption à température ambiante comporte essentiellement un pic à 400 K. Un spectre tout à fait similaire a été observé pour $T = 473$ K. Si $T = 573$ K (courbe II), la quantité de H_2 désorbant au-dessus de 580 K est très nettement augmentée par rapport à la courbe I. La courbe III fait suite à un refroidissement sous H_2 de 773 à 298 K. La quantité de H_2 désorbant à basse température (premier pic) est

diminuée alors que la vitesse de désorption prend des valeurs élevées au voisinage de 773 K. Au palier à 773 K la vitesse de désorption diminue progressivement et est difficilement détectable après 1 à 2 h.

Le quadripole indique la teneur en impuretés (H_2O, CO) de l'hydrogène thermodésorbé. Dans les conditions de la courbe I, les rapports H_2O/H_2 et CO/H_2 sont respectivement voisins de 0,01 et de 0 à 400 K. Le signal H_2O reste sensiblement constant à température plus élevée, alors que celui de CO croît et passe par un maximum vers 680 K, le rapport CO/H_2 étant alors de l'ordre de 0,2. Dans les conditions de la courbe II, les



Spectres de thermodésorption de Pt/SiO_2 après mise en contact avec H_2 à : 298 K (I); 573 K (II); 773 K (III).

signaux de H_2O et de CO sont seulement un peu plus faibles qu'après adsorption à température ambiante. Après mise en contact du catalyseur avec H_2 à 773 K (courbe III) le signal de H_2O est environ deux fois plus faible que précédemment et celui de CO a son maximum déplacé à 750 K; le rapport CO/H_2 est alors voisin de 0,01. Dans le but de réduire la proportion de CO et H_2O par rapport à H_2 lors de la thermodésorption, le catalyseur a été « nettoyé » par O_2 à 573 K (p = 50 Torr; durée : 30 mn) puis traité par H_2 à 773 K et désorbé sous vide à cette température. Le spectre obtenu après adsorption à température ambiante est alors tout à fait comparable à la courbe I, sauf que la vitesse de désorption est encore plus faible au-dessus de 570 K. Les signaux de CO et H_2O sont extrêmement faibles dans tout le domaine de température et il en est de même si la température de mise en contact du solide avec H_2 avant thermodésorption passe à 773 K. Dans ce dernier cas, le spectre obtenu correspond à la courbe III dans la partie « haute tempé-

rature » alors que les vitesses de désorption observées à basse température sont plus élevées (le maximum du pic « basse température » passe de $4,1.10^{-3}$ Torr sur la courbe III à $6,0.10^{-3}$ Torr).

Le support de SiO_2 seul ne donne lieu à aucune thermodésorption quelles que soient les conditions opératoires. La mousse de Pt et les catalyseurs Pt/Al_2O_3 ou MgO conduisent à des résultats comparables à ceux décrits pour Pt/SiO_2. Toutefois la séparation entre les parties « basse température » et « haute température » des spectres obtenus après refroidissement sous H_2 à partir de 773 K est moins nette que sur la courbe III. Ceci tient à diverses raisons dont :

– l'effet de support dans le cas des alumines de grande surface spécifique;

– la codésorption de CO et H_2 qui est susceptible de varier d'un solide à l'autre (le quadripole ayant été ajouté à l'appareil en cours d'étude la composition du gaz thermodésorbé n'a pas été mesurée systématiquement).

L'existence de la forme « basse température » de l'hydrogène adsorbé sur Pt (pic à 400 K sur la figure) est conforme à des résultats obtenus dans l'ultravide sur Pt polycristallin. Par exemple, Nishiyama et Wise ([4]) observent un seul pic vers 375 K après adsorption de H_2 à la température ambiante. Stephan et coll. ([5]) trouvent également un seul pic au-dessus de la température ambiante, vers 330 K, après adsorption de H_2 entre 78 et 295 K. Tsuchiya et coll. ([2]) arrivent à la même conclusion pour un catalyseur Pt/SiO_2, après adsorption de H_2 entre 295 et 573 K. Le pic de thermodésorption détecté par ces auteurs se situe entre 373 et 573 K suivant la quantité de H_2 adsorbée.

Il ne semble pas avoir été précédemment signalé de pic de thermodésorption à des températures de l'ordre de 800 K. Des augmentations de l'énergie de liaison Pt-H avec la température de mise en contact de Pt avec H_2 ont néanmoins été observées au moyen de techniques variées : thermodésorption [([2]), ([6])], microcalorimétrie ([7]), spectroscopie d'absorption des rayons X ([8]), marquage de l'hydrogène par le tritium ([9]). Dans ces travaux, la température de mise en contact de Pt avec H_2 était au plus de 623 K environ alors qu'elle atteint 773 K dans nos expériences. L'espèce « haute température » de l'hydrogène chimisorbé sur Pt, mise en évidence par la courbe III, n'est pas due à une codésorption de H_2 avec CO ou d'autres impuretés; elle présente les caractéristiques suivantes :

– sur support de MgO, le seul a être transparent à l'infrarouge vers $1\,000\ cm^{-1}$, elle conduit à une bande (Pt-H) à $960\ cm^{-1}$. Cette bande n'est pas détectée si l'hydrogène est chimisorbé sur Pt/MgO directement à température ambiante ([10]);

– cette espèce (Pt-H) est peu réactive vis-à-vis de O_2 à la température ambiante que le platine soit ou non déposé sur support. Au contraire, la forme « basse température » de l'hydrogène chimisorbé sur Pt est « titrée » presque instantanément par O_2, ce qui constitue une méthode bien connue de mesure du pourcentage d'atomes de Pt accessibles D (Pt).

La forme exacte dans laquelle se trouve l'espèce (Pt-H) désorbant à haute température reste à préciser. La pénétration d'hydrogène dans la ou les premières sous-couches des cristallites de Pt, favorisée par une élévation de la température de mise en contact de Pt avec H_2, est une hypothèse de travail. D'autres points sont en cours d'étude, notamment :

– l'influence éventuelle des traces de O_2 présentes dans H_2 ([11]) sur la formation de cette espèce;

– la variation de sa concentration en fonction de la pression d'hydrogène, du temps de contact entre le catalyseur et l'hydrogène, etc.,

– son rôle possible au cours de diverses réactions catalytiques.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) Avec la collaboration technique de M. Jean Varloud.

(2) S. Tsuchiya, Y. Amenomiya et R. J. Cvetanovic, *J. Catal.*, 19, 1970, p. 245.
(3) K. E. Lu et R. R. Rye, *Surface Sc.*, 45, 1974, p. 677.
(4) Y. Nishiyama et H. Wise, *J. Catal.*, 32, 1974, p. 50.
(5) J. J. Stephan, V. Ponec et W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 37, 1975, p. 81.
(6) D. Moger, G. Besenyei et F. Nagy, *Magy Kem Foly*, 81, 1975, p. 283.
(7) J. M. Basset, M. Primet, A. Theolier et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 144.
(8) P. H. Lewis, *J. Catal.*, 11, 1968, p. 162.
(9) Z. Paal et S. J. Thomson, *J. Catal.*, 30, 1973, p. 96.
(10) M. Primet (à paraître).
(11) A. Amariglio, P. Pareja et H. Amariglio, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 1207.

Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., 79, boulevard du 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne*

et

Groupe de Recherches sur la Catalyse organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 *Poitiers.*

CATALYSE. — *Mise en évidence d'une phase nouvelle dans les catalyseurs « chromite de cuivre »*. Note (*) de Mme **Geneviève Wrobel**, MM. **Pierre Walter** et **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les catalyseurs dits « chromite de cuivre » [(1) à (5)] sont utilisés pour l'hydrogénation sélective de polyènes en monoènes, notamment dans les huiles végétales alimentaires. Dans le but de préparer de tels catalyseurs, nous avons étudié systématiquement l'influence de certains paramètres sur le produit obtenu. Ceci nous a permis de mettre en évidence une phase de structure spinelle cubique proche de celle de $Cr_2O_3\gamma$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les catalyseurs sont obtenus par coprécipitation de solutions de nitrates de chrome et de cuivre 0,1 ou 0,2 M par de l'ammoniaque 3,5 N, suivie d'une décomposition sous azote. Les conditions favorables à l'obtention de la phase qui nous intéresse, appelée X, sont : un rapport Cu/Cr compris entre 0,8 et 1,5, une température de précipitation de 60°C, un pH de fin de précipitation compris entre 6,2 et 6,3, une décomposition à 370°C pendant 4 h. Si l'on s'écarte de ces conditions, la phase X cesse d'être décelable.

Trois techniques expérimentales ont été utilisées : la diffraction X (Générateur « Philips PW 1008 »), la microscopie et la diffraction électroniques (JEM 7) et la thermogravimétrie effectuée sur une électrobalance « Sartorius » sous un débit d'azote purifié de 4 l/h (la vitesse de montée en température est de 106°/h).

TABLEAU I

Diagramme de diffraction de la phase X

	X			$Cr_2O_3\gamma$	
h k l	I	d_{exp} (Å)	d_{calc} (Å) (*)	I	d_{exp} (Å)
220	m	2,94	2,94	f	2,95
311	F	2,51	2,51	TF	2,52
222	f	2,41	2,40	–	–
400	tf	2,10	2,08	f	2,09
422	tf	1,70	1,70	tf	1,707
333	tf	1,61	1,60	tf	1,610
440	m	1,46	1,47	m	1,478

(*) Distances réticulaires calculées à partir de $a = 8{,}32$ Å.
Abréviations : TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — Le diagramme de poudre et les clichés de diffraction électronique conduisent aux mêmes résultats résumés dans le tableau I. Bien que le solide soit encore mal cristallisé, il ne peut pas être assimilé au chromite de cuivre $CuCr_2O_4$ pur, appartenant au système quadratique. Les raies présentes indiquent qu'il cristallise dans le système cubique de paramètre $a = 8{,}32 \pm 0{,}04$ Å (tableau I) et présente un

arrangement type spinelle. Le composé le plus voisin décrit dans la littérature est l'oxyde de chrome $Cr_2O_3\gamma$ de paramètre $a = 8{,}36 \pm 0{,}02$ Å, signalé par Laubengayer et McCune (6).

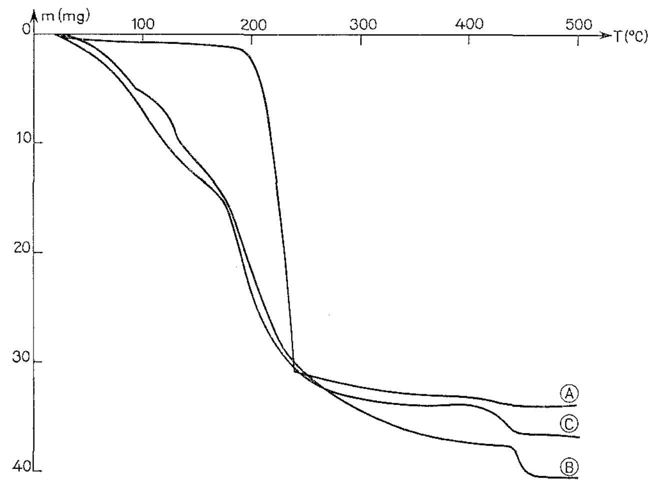


Fig. 1. — Thermogrammes des précipités A, B et C rapportés à une masse initiale de 100 mg.

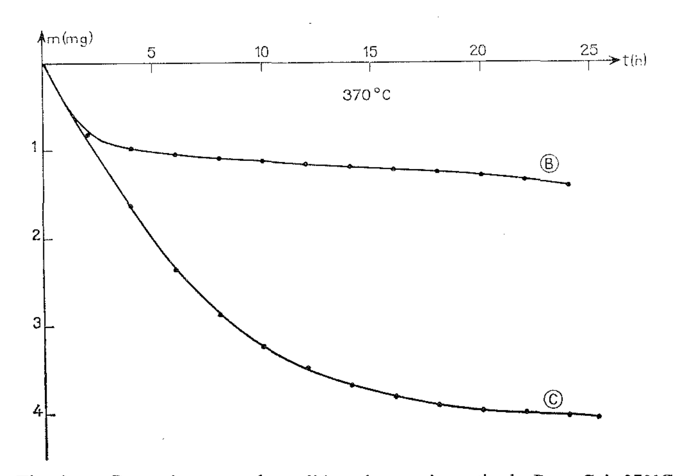


Fig. 2. — Perte de masse des solides obtenus à partir de B et C à 370°C, en fonction du temps, rapportée à une masse initiale de 100 mg à 370°C.

La formation et l'évolution de la phaxe X, en atmosphère d'azote, ont fait l'objet d'études thermogravimétriques et cristallographiques (*fig.* 1 et tableau II).

TABLEAU II

Évolution de la structure du coprécipité C *en fonction de la température*

T (°C)	200-350	370-380	390-450	500
Phases cristallographiques	Amorphe	X cubique	X′+CuO	$CuCr_2O_4$+CuO

Jusqu'aux environs de 250°C, la perte de masse correspond au départ d'eau et de vapeurs nitreuses provenant de nitrates contenus dans les précipités.

La phase X apparaît progressivement à partir de 350°C. Dès 390°C elle évolue (X') vers la phase quadratique $CuCr_2O_4$ avec apparition progressive de CuO. Ce phénomène

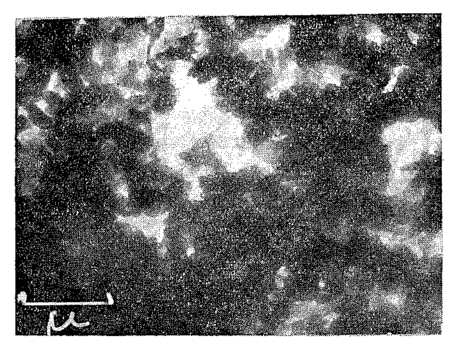


Photo 1



Photo 2

Photo 1. — Hydroxyde basique de cuivre (A) × 14 000.

Photo 2. — Hydroxyde de chrome (B) × 14 000.

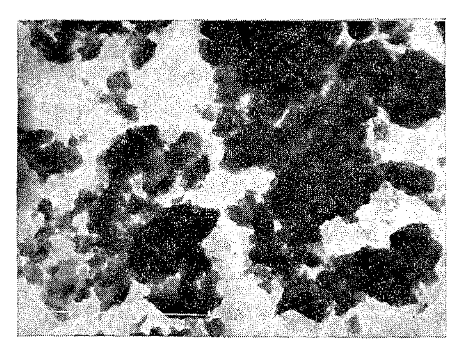


Photo 3

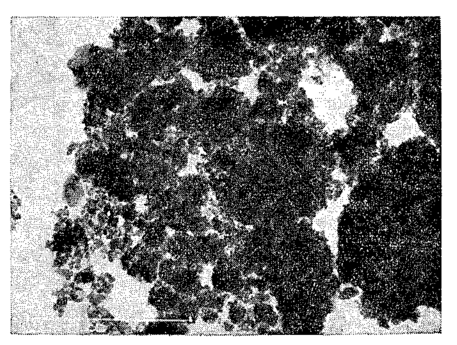


Photo 4

Photo 3. — Coprécipité (C) × 25 000.

Photo 4. — Catalyseur × 25 000.

s'accompagne d'une perte de masse. Par ailleurs on obtient une perte équivalente en traitant le solide à 370°C sous azote pendant 15 h (*fig.* 2). L'analyse cristallographique de tels échantillons montre une modification moins marquée que lors de la décomposition en fonction de la température.

La phase $Cr_2O_3\gamma$ pure est difficile à préparer et peu stable. Le cuivre joue ici un rôle stabilisant comme le montrent les faits suivants :

— les conditions de précipitation notamment la température et le pH favorisent la précipitation simultanée du chrome et du cuivre;

– des hydroxydes contenant uniquement du cuivre (A) et du chrome (B), préparés selon le même mode opératoire ont des diagrames de diffraction différents de celui du coprécipité (C). Les clichés de microscopie électronique confirment que C n'est pas un simple mélange de A et B;

– le traitement thermique des précipités à 370°C sous azote conduit à des solides différents déjà bien cristallisés : CuO pour A, $Cr_2O_3\alpha$ pour B et X pour C.

La stabilisation par le cuivre peut être due soit à l'incorporation de cuivre dans la phase γ, soit à un effet sur l'énergie de surface des cristallites (7). Le fait que le paramètre de la maille varie de 2 p. cent quand le rapport Cu/Cr varie de 0,8 à 1,5 est en faveur de l'effet d'incorporation. Le fait que par réduction à 120°C on fait apparaître du cuivre métallique à côté de la phaxe X dont les raies de diffraction s'affaiblissent, et que le diagramme initial est restauré par oxydation ménagée, est en faveur d'un effet de surface. Il en est de même de la présence de petits grains décelés sur les clichés de microscopie de la phaxe X exclusivement. On ne peut actuellement préciser si le cuivre métallique provient de la phase X, ou d'un oxyde de cuivre, supporté par la phaxe X, trop dispersé pour donner un diagramme de diffraction.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) H. Adkins et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1091.
(2) J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1949, p. 2626.
(3) P. W. Selwood, F. N. Hill et H. Boardman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 6055.
(4) B. Miya, F. Hoshino et I. Iwasa, *J. Catal.*, 5, 1966, p. 401-411.
(5) T. M. Yur'eva, G. K. Boreskov, V. I. Zharkov, L. G. Karachi, V. V. Popovski et V. A. Chigrina, *Kin. i Kat.*, 10, (2), 1969, p. 294-300.
(6) A. W. Laubengayer et H. W. McCune, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1951, p. 2362-2364.
(7) J. Pâris et A. Rousset, *Ann. Chim.*, 9, 1974, p. 401-408.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action de composés organiques sur les produits d'insertion de métaux alcalins dans le graphite.* Note (*) de MM. **Ilia Rashkov**, **Gérard Merle**, **Christian Maï**, **Jean Golé** et **Ivan Panayotov**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés binaires d'insertion de métaux alcalins dans le graphite (Me C_x) sont susceptibles de fixer d'une part des composés polaires tels que les éthers, d'autre part des composés aromatiques. Tous ces composés s'introduisent entre les plans graphitiques pour donner des produits ternaires avec modification du réseau cristallin initial dans le sens d'un plus grand écartement interplanaire. Les molécules aromatiques se situent vraisemblablement entre le plan graphitique et l'ion alcalin, alors que les éthers solvatent ce dernier.

Le graphite est un polymère lamellaire à structure entièrement aromatique et de ce fait, il peut être modifié par l'action de métaux alcalins comme l'ont fait depuis longtemps un certain nombre de chercheurs [(1), (2), (3)]. Les composés obtenus sont des composés d'insertion caractérisés par le fait que les feuillets graphitiques accepteurs d'électrons se chargent négativement et que les contre-ions alcalins se situent entre ces feuillets.

Deux méthodes générales sont employées pour leur préparation : soit l'action d'un métal à l'état solide ou gazeux, ce qui conduit à des produits d'insertion binaires, soit l'action d'un métal en solution, par exemple dans l'ammoniac liquide (4) ou dissous à l'état d'ion-radical aromatique (5). Dans ce cas on obtient des insertions ternaires incluant du solvant.

Les composés d'insertion binaires métal-graphite sont susceptibles d'accepter d'autres molécules et de devenir ternaires. Ainsi Hérold a introduit de l'hydrogène dans le composé KC_8 préparant ainsi un composé ternaire de formule $KH_{2/3}\ C_8$ (6). Dans les composés ternaires préparés directement à partir d'une solution ammoniacale (4) ou éthérée (5) on a pu montrer (7) qu'il s'agissait d'une interaction entre l'ion métallique et l'éther organique (interaction acide-base). I. Rashkov et coll. (8) ont en outre envisagé, pour en expliquer la polymérisation, la pénétration de l'oxyde d'éthylène dans l'espace interplanaire de composés d'insertion binaires. Par contre, jusqu'au travail théorique de I. Rashkov et I. Panayotov (9), on n'avait jamais envisagé la possibilité d'une interaction entre feuillets graphitiques et molécule aromatique (interaction π-π).

L'objet de cette Note est de relater les travaux effectués en vue d'une part de vérifier la possibilité de cette interaction π-π par la formation de nouveaux composés ternaires de formule Me $C_x\ Ar_y$, où Ar est une molécule aromatique, et d'autre part obtenir exempts de composés aromatiques les produits de formule Me $C_x\ Et_y$ où Et est une molécule d'éther.

Nous avons porté notre choix sur KC_{37}, composé d'insertion du 3e stade, facile à préparer et nous l'avons fait réagir avec les composés suivants : benzène, toluène, naphtalène, α-méthylstyrène, benzonitrile, benzophénone, diméthoxyéthane, tétrahydrofuranne, dioxanne et enfin cyclohexane.

Le graphite de Madagascar utilisé a été purifié et moulu (particules de 100 à 125 μ). Le composé d'insertion du 3e stade est préparé selon la méthode de Hérold (3) et la formule du composé est KC_{37}. Les clichés de diffraction des rayons X sont obtenus en chambre de 360 mm avec une anticathode en cuivre ou en cobalt. Une chambre de Guinier a été

utilisée pour l'exploration aux petits angles. Les échantillons du composé binaire ont été trempés pendant 1 mois, à température ambiante, dans les produits cités plus haut, les solides étant mis en solution dans le cyclohexane (solution à 10 %). Le composé ternaire a été isolé et le solvant en excès a été évaporé sous vide. On note une modification importante d'aspect. Dans le cas du benzène, par exemple, on voit les particules s'agréger en paillettes beaucoup plus importantes. La teneur en métal alcalin a été déterminée avant et après réaction, par combustion et dosage. Les quantités de solvant sont déterminées par analyse thermogravimétrique suivie de microsublimation.

RÉSULTATS. — 1° *Action du cyclohexane.* — Ce solvant ne provoque aucune modification du produit d'insertion initial.

2° *Action des composés aromatiques.* — Le benzène, le toluène, le naphtalène, l'α-méthylstyrène conduisent à un composé de formule $KC_{37}\,Ar_x$ (avec $x = 0{,}5$ dans le cas du benzène). L'analyse thermogravimétrique pratiquée sur le composé benzénique fait apparaître une perte de poids progressive (1,7 % à 200°C, 5 % à 400°C — sous vide, vitesse de montée en température 2°/mn). L'analyse des effluents pratiquée par microsublimation laisse apparaître que le potassium commence à s'éliminer avant que tout le benzène ait entièrement disparu. L'analyse du diagramme de diffraction montre que le réseau cristallin s'est modifié. La formule $KC_{37}\,Ar_{0,5}$ suggère l'hypothèse qu'une partie seulement du produit binaire a subi la réaction et qu'il subsiste la phase initiale à côté de la phase transformée, ce qui est effectivement observé. Les raies nouvelles de diffraction s'indexent toutes dans le réseau cristallin le plus simple de type hexagonal, de paramètres

$$a = 8{,}52\,\text{Å},$$

$$c = 15{,}5\,\text{Å} \qquad \text{ou} \qquad 15{,}8\,\text{Å},$$

respectivement pour le benzène et le naphtalène d'une part et pour le toluène et l'α-méthylstyrène d'autre part. La période passe donc de 12,10 à 15,5 Å ou 15,8 Å soit une augmentation de 3,5 Å pour les deux premiers carbures et de 3,8 Å pour les deux autres, ce qui correspond bien à leur épaisseur.

Les molécules se situeraient donc, dans le réseau, entre l'ion alcalin et le feuillet du graphite, parallèlement à celui-ci, position où l'interaction π-π est théoriquement (9) maximale.

L'action de composés aromatiques fortement accepteurs, tels que le benzonitrile, la benzophénone, se double d'une autre action : ces produits soustraient des électrons aux couches graphitiques, cette action s'accompagnant d'une sortie des ions alcalins et de la formation d'ions radicaux benzonitrile ou benzophénone. L'examen aux rayons X laisse apparaître les raies du graphite initial.

3° *Action de composés polaires n-donneurs.* — Le tétrahydrofuranne, le diméthoxyéthane, le dioxanne présentent une action d'un autre genre. Les diagrammes de diffraction obtenus avec le diméthoxyéthane sont identiques à ceux déjà décrits par Co-Minh-Duc (7) qui de son côté les avait préparés directement. Il s'agit ici d'une interaction entre le cation alcalin et le solvant conduisant à un cation solvaté. Cette opération s'effectue avec changement de stade du produit d'insertion (de 3 à 1).

4° *Action de mélanges solvant-aromatique-solvant donneur.* — Une synergie importante a été observée lorsqu'on utilise simultanément les deux types de solvants. Ainsi l'insertion

du diméthoxyéthane est-elle multipliée par un facteur 2 lorsqu'on pratique son insertion en présence de benzène. Béguin (10) étudie l'effet sur les composés d'insertion binaires de solutions d'hydrocarbures aromatiques dans le tétrahydrofuranne.

CONCLUSION. — On a mis en évidence l'action de molécules organiques diverses sur les composés binaires d'insertion des métaux alcalins dans le graphite. Les composés aromatiques moyennement accepteurs s'insèrent et conduisent à un produit d'insertion ternaire par le jeu des interactions π-π entre la molécule aromatique et le feuillet graphitique. Les molécules aromatiques plus acceptrices deviennent des ions radicaux en solution alors que le composé d'insertion retourne à l'état de graphite. Les composés du type éther par contre s'insèrent en donnant un cation solvaté, mettant en jeu des interactions de type acide-base entre éther et cation. Cette insertion a lieu avec changement de stade. Le mélange de solvants de types différents conduit à un phénomène de synergie très marqué.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 158, 1926, p. 249.
(2) W. RÜDORFF et E. SCHULZE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 277, 1954, p. 156.
(3) A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.
(4) W. RÜDORFF, E. SCHULZE et O. RUBISCH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 282, 1955, p. 232.
(5) C. STEIN, J. POULENARD, L. BONNETAIN et J. GOLÉ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.
(6) M. COLIN et A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1982.
(7) CO-MINH-DUC, *Thèse*, Lyon, n° 34, 1971.
(8) I. M. PANAYOTOV, I. V. BERLINOVA et I. B. RASHKOV, *J.P.S.*, 13, 1975, p. 2043.
(9) I. B. RASHKOV, I. M. PANAYOTOV et N. N. TYUTYULKOV, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1271.
(10) F. BÉGUIN et R. SETTON, *Carbon*, 13, 1975, p. 293.

G. M., Ch. M. et J. G. :
Laboratoire des Matériaux macromoléculaires,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne Cedex;*

I. R. et I. P. :
Laboratoire central des Polymères,
Académie bulgare des Sciences,
Sofia, Bulgarie.

CHIMIE STRUCTURALE. – *Étude conformationnelle de la diphényl*-1.2 *méthyl*-4 *et de la diphényl*-1.2 *diméthyl*-4.4′ *pyrazolidine-dione*-3.5 *en solution*. Note (*) de

MM. **Jacques Barbe**, **Alain Blanc**, **Abdelmajid Chraïbi**, **Gilbert Mille** et **Cuong Luu Duc**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré les moments dipolaires et on a étudié par spectrophotométrie ultraviolette, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire la diphényl-1.2 méthyl-4 et la diphényl-1.2 diméthyl-4.4′ pyrazolidine-dione-3.5. Il en ressort que les pyrazolidines disubstituées-1.2 diones-3.5 sont des molécules pliées dont l'énolisation requiert une condition stérique : le proton concerné doit être équatorial.

Pour préciser l'origine de l'énolisation des dérivés N,N-disubstitués de la pyrazolidine-dione-3.5, on a étudié la diphényl-1.2 méthyl-4 et la diphényl-1.2 diméthyl-4.4′ pyrazolidine-dione-3.5 schématisées sur la figure 1 et que l'on notera désormais PD_1 et PD_2.

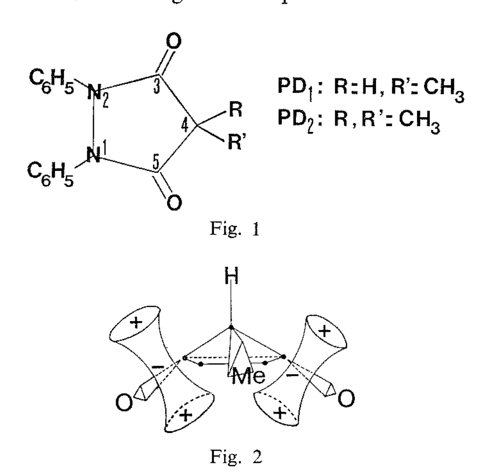


Fig. 1

Fig. 2

1. Moments dipolaires. — Les moments dipolaires mesurés, μ_{exp}, sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I

Solvants	Composés	$\mu_{exp} \pm 0,05$ (en debyes)
Dioxanne	PD_1	2,04
Dioxanne	PD_2	1,78
Benzène	PD_2	1,70

Les moments dipolaires théoriques, μ_i, calculés par addition vectorielle sont, quant à eux, présentés dans le tableau II.

Conformément aux résultats antérieurs ([1]), les pyrazolidines-diones-3.5 sont des molécules pliées. De plus, si la forme dione est bien celle de PD_2, on ne peut, par contre, interpréter avec certitude les résultats concernant PD_1. Dans ce cas, en effet, soit les formes diones et énol sont présentes soit la forme dione méthyle équatoriale est privilégiée.

TABLEAU VI

Déplacements chimiques, δ (en parties par million), *multiplicité et attributions des signaux pour* PD_1

δ	Multiplicité	Attributions
7,23	Massif complexe	Cycles aromatiques
3,55	Quadruplet	Proton porté par C (4)
1,45	Doublet	Protons du CH_3 porté par C (4)

En conclusion, l'étude physicochimique des composés PD_1 et PD_2 en solution confirme que les pyrazolidines-diones-3.5 sont pliées. De ce fait, ces molécules présentent une possibilité d'isomérie en 4 et ce résultat prend un relief particulier car il s'avère que, dans les conditions expérimentales ici définies, la position équatoriale est la seule qui participe à l'énolisation. Il existe donc une condition stérique à l'énolisation des pyrazolidines disubstituées-1.2 diones-3.5.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

(1) J. BARBE, A. CHRAÏBI et C. LUU DUC, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 557.
(2) A. BURAWOY, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 3155.
(3) H. E. UNGNADE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 432.
(4) M. T. FOREL et M. FOUASSIER, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 311.

J. B. et A. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille Cedex* 04;

A. C. et C. L. D. :
Groupe d'Étude et de Recherche des Médicaments,
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques
et Biologiques de Grenoble,
Domaine de la Merci,
38700 *La Tronche*;

G. M. :
Centre de Spectroscopie infrarouge,
Faculté des Sciences et Techniques,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 03.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux nouveaux germanates de thallium I.* Note (*) de
MM. **Marcel Touboul**, **Yves Feutelais** et Mme **Marie-Annick Hebrard**, présentée par M. Jean Wyart.

Par analyses chimiques et radiocristallographiques deux nouveaux germanates de thallium I ont été mis en évidence.

$Tl_6Ge_2O_7$ cristallise dans le système rhomboédrique; les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 10,01 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 7,75 \pm 0,01 \text{ Å}; \quad Z = 2;$$

groupe d'espace P $\bar{3}$. Ce composé est isotype de $Tl_6Si_2O_7$.

$Tl_4Ge_3O_8$ cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 16,43 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 9,532 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 14,33 \pm 0,01 \text{ Å}, \ \beta = 111,7 \pm 0,1°; \quad Z = 8,$$

groupes d'espace possibles C *c* ou C 2/*c*.

Les modes de préparation et les diagrammes de poudre de ces composés sont donnés.

Dans le cadre d'une étude générale des composés oxygénés du thallium I, l'examen des germanates a été abordé. Plusieurs composés ont été signalés ([1]) : $Tl_2Ge_7O_{15}$, $Tl_2Ge_6O_{13}$ (dimorphe), $Tl_2Ge_4O_9$ et un sel hydraté de type zéolithe $Tl_3HGe_7O_{16}$, 4 H_2O. On peut remarquer que ces composés sont tous riches en germanium.

Les cations alcalins avec lesquels Tl^+ présente de grandes ressemblances, donnent des germanates de formules analogues; cependant d'autres composés plus riches en oxyde basique sont connus [([1]) à ([8])]. Ceci nous a incités à explorer systématiquement le système binaire Tl_2O-GeO_2, par analyse thermique et par radiocristallographie, en vue de caractériser des espèces nouvelles, spécialement dans la région comprise entre l'oxyde et le tétragermanate de thallium I. Il faut noter que dans d'autres systèmes binaires mettant en jeu Tl_2O, par exemple Tl_2O-B_2O_3 ([9]), une ou plusieurs des phases qui étaient mises en évidence ne présentaient pas d'analogie structurale ou formulaire avec des composés alcalins.

Plusieurs espèces se sont manifestées au cours de cette étude; deux d'entre elles font l'objet de cette Note : $Tl_6Ge_2O_7$ et $Tl_4Ge_3O_8$.

$Tl_6Ge_2O_7$. — Des composés alcalins de formule analogue ont été isolés pour Li, Na, K et Rb. Nous avons cherché tout d'abord à réaliser une synthèse par voie ignée à partir de mélanges convenables de carbonate de thallium I et de dioxyde de germanium; ce procédé ne permet pas d'aboutir à une espèce pure. $Tl_6Ge_2O_7$ a donc été préparé à partir d'hydroxyde de thallium I en solution et de dioxyde de germanium en proportions stœchiométriques; le mélange est évaporé à sec sous courant d'azote dans un dispositif décrit par ailleurs ([9]). Des monocristaux jaunes ont été obtenus après fusion puis refroidissement lent.

Les clichés de cristal oscillant et de Weissenberg ont permis de déterminer les paramètres de ce composé; il se révèle isotype de $Tl_6Si_2O_7$ dont la structure a été établie par Piffard et coll. ([10]). $a = 10,01 \pm 0,01$ Å, $c = 7,75 \pm 0,01$ Å, $d_{calc.} = 7,32$, $d_{mes.} = 7,20$, Z = 2, groupe d'espace P $\bar{3}$.

Le diagramme de poudre indexé est présenté dans le tableau I.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de $Tl_6Ge_2O_7$

h k i l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0	*h k i l*	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0
$0\ 1\ \bar{1}\ 0$........	8,67	8,75	m	$1\ 3\ 4\ 2$........	2,043	2,048	tf
$1\ 1\ \bar{2}\ 0$........	5,00	5,01	m	$2\ 3\ \bar{5}\ 0$........	1,988	1,990	tf
$0\ 2\ \bar{2}\ 0$........	4,33	4,33	tf	$0\ 0\ 0\ 4$........	1,938	1,940	f
$1\ 2\ \bar{3}\ 0$........	3,276	3,275	m	$1\ 4\ \bar{5}\ 0$........	1,892	1,892	f
$1\ 1\ \bar{2}\ 2$........	3,065	3,065	TF	$1\ 1\ \bar{2}\ 4$........	1,807	1,807	tf
$1\ 2\ \bar{3}\ 1$........	3,018	2,980	tf	$0\ 2\ \bar{2}\ 4$........	1,769	1,769	m
$0\ 3\ \bar{3}\ 0$........	2,889	2,885	F	$1\ 4\ \bar{5}\ 2$........	1,700	1,699	m
$1\ 2\ \bar{3}\ 2$........	2,502	2,500	f	$1\ 2\ \bar{3}\ 4$........	1,668	1,665	f
$1\ 3\ \bar{4}\ 0$........	2,404	2,399	f	$2\ 4\ \bar{6}\ 0$........	1,638	1,635	tf
$0\ 4\ \bar{4}\ 0$........	2,167	2,165	tf	$0\ 3\ \bar{3}\ 4$........	1,610	1,610	m
$2\ 2\ \bar{4}\ 2$........	2,102	2,102	m	$0\ 5\ \bar{5}\ 2$........	1,582	1,580	tf

$Tl_4Ge_3O_8$. — Ce composé a particulièrement retenu notre attention car sa formule montre qu'il s'agit d'un type nouveau de germanate. Il a été obtenu de différentes manières.

Par voie aqueuse, par réaction de GeO_2 pulvérulent mis en suspension dans une solution chaude de carbonate de thallium I, dans les proportions de 1 à 2 moles de GeO_2 pour 1 mole de Tl_2CO_3. Il convient de signaler que quelques essais effectués dans le but de dresser l'isotherme 100°C du système ternaire $Tl_2O-GeO_2-H_2O$ ont montré que cette nouvelle phase apparaît en équilibre avec la solution saturée, dans un large domaine de compositions.

Par voie sèche, par réaction de double décomposition entre GeO_2 et Tl_2CO_3, lorsque le rapport GeO_2/Tl_2CO_3 est égal à 2,3/2 ou 1. Cette réaction a été suivie par thermogravimétrie : vers 300°C, après le départ de CO_2, et avant la fusion, le chauffage est arrêté. Le diagramme de poudre du produit obtenu correspond à celui de la nouvelle phase. Lorsque le rapport ci-dessus est égal à 1 il apparaît quelques raies supplémentaires. $Tl_4Ge_3O_8$ participe également aux équilibres du système binaire Tl_2O-GeO_2; il apparaît dans la zone de compositions correspondant à sa formule, après un recuit de 24 h à 430°C.

Après fusion et refroidissement lent d'un mélange de 3 GeO_2 pour 2 Tl_2CO_3, des monocristaux ont été obtenus. Ils sont translucides, de forme irrégulière car ils se cassent facilement. Les clichés de cristal oscillant et de Weissenberg montrent que $Tl_4Ge_3O_8$ est monoclinique. Les conditions d'existence des taches de diffraction sont $h+k = 2n$ pour $h\,k\,l$ et $l = 2n$ pour $h\,o\,l$; elles sont compatibles avec les groupes d'espace C *c* ou C 2/*c*. Les paramètres affinés par moindres carrés à l'aide du diagramme de poudre sont

$$a = 16{,}43 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \qquad b = 9{,}532 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \qquad c = 14{,}33 \pm 0{,}01\ \text{Å},$$

$$\beta = 111{,}7 \pm 0{,}1°.$$

Avec Z = 8, la densité calculée 7,4 est en bon accord avec la densité mesurée 7,3. Une partie des monocristaux a été soumise à l'analyse chimique (le Tl_I est dosé par le bromate de potassium et GeO_2 par acidimétrie après addition de pyrocatéchol). Les résultats du dosage confirment la formule de ce composé.

Les raies du diagramme de poudre ont été indexées (tableau II).

TABLEAU II

Diagramme de poudre de $Tl_4Ge_3O_8$

h k l	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0	*h k l*	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0
2 0 0	7,6	7,6	tf	3 3 1	2,546	2,548	tf
0 0 2	6,6	6,6	tf	1 3 3	2,462	2,475	tf
1 1 1	6,4	6,4	m	$\bar{2}$ 2 5	2,452		
0 2 0	4,78	4,77	f	1 1 5	2,394	2,390	tf
3 1 0	4,49	4,48	f	0 4 0	2,383		
0 2 1				$\bar{2}$ 4 1	2,284	2,280	tf
$\bar{3}$ 1 3	3,84	3,85	tf	$\bar{5}$ 3 2	2,279		
4 0 0	3,81	3,82	f	$\bar{7}$ 1 2	2,277		
1 1 3	3,62	3,61	m	$\bar{2}$ 4 2	2,229	2,226	tf
$\bar{2}$ 2 3	3,33	3,34	m	$\bar{7}$ 1 1	2,228		
0 0 4				$\bar{6}$ 2 4	2,228		
3 1 2	3,26	3,25	TF	1 3 4	2,192	2,188	m
2 2 2	3,189	3,175	TF	3 3 3	2,126	2,125	f
1 3 0	3,110	3,100	TF	7 1 0			
$\bar{5}$ 1 2	3,094	3,085	m	0 2 6	2,012	2,010	m
1 3 1	2,979	2,980	m	$\bar{8}$ 0 4	2,006		
4 2 0				$\bar{2}$ 4 4	1,983	1,985	tf
$\bar{1}$ 3 2	2,903	2,905	f	$\bar{7}$ 1 6	1,919	1,920	tf
1 1 4	2,885	2,875	tf	3 3 4			
4 0 2				$\bar{8}$ 2 3	1,883	1,876	m
$\bar{3}$ 3 1	2,748	2,750	m	$\bar{8}$ 2 2	1,880		
5 1 1	2,652	2,649	F	$\bar{7}$ 3 3	1,878		

Le caractère original de ce germanate incite à poursuivre son étude jusqu'à la détermination de sa structure et d'envisager la synthèse d'une série de composés analogues.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) A. WITTMANN, *Fortschr. Miner.*, 43, (2), 1966, p. 230.
(2) J.-P. LABBE, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 317.
(3) W. SCHARTAU et R. HOPPE, *Naturwiss.*, 60, (2), 1973, p. 105.
(4) M. K. MURTHY et J. IP, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, (7), 1964, p. 328.
(5) M. K. MURTHY, L. LONG et J. IP, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51, (11), 1968, p. 661.
(6) B. MONNAYE et R. BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1581.
(7) C. GARRAULT, B. MONNAYE et R. BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 417.
(8) B. MONNAYE, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 268.
(9) M. TOUBOUL, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 347.
(10) Y. PIFFARD, R. MARCHAND et M. TOURNOUX, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 210.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Chimie structurale des Matériaux,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'α,β buténolides avec des organométalliques*

Note (*) de M[lle] **Simonetta Benetti,** MM. **Robert Chiron** et **Yves Graff**, présentée par M. Henri Normant.

Vis-à-vis des organomagnésiens, les Δ-α,β buténolides se comportent comme des esters α,β-insaturés.

Si le carbone β ne porte pas de substituant, il y a addition 1.4 et ouverture du cycle pour conduire à des γ-cétols.

Avec un substituant sur le carbone β, il y a d'abord ouverture du cycle, puis addition 1.2 pour donner des γ-glycols éthyléniques.

Dans tous les cas, l'action des organolithiens conduit aussi aux γ-glycols.

Si les buténolides β-γ insaturés sont très réactifs [(1), (2)], les buténolides α-β insaturés (dihydro-2.5 furannones-2) sont considérés comme les isomères stables, et sont moins réactifs. Disposant d'un certain nombre de ces composés, nous avons voulu étudier leur comportement dans les conditions de la réaction de Grignard.

I. Préparation des buténolides :



1 *a* : R = R' = H
1 *b* : R = CH_3, R' = H
1 *c* : R = C_6H_5, R' = CH_3
1 *d* : R = H, R' = *p*-$CH_3C_6H_4$
1 *e* : R = CH_3, R' = *p*-$CH_3O-C_6H_4$

Le Δα, β-buténolide **1** *a* est obtenu à partir de l'acide vinylacétique (3).

Les lactones **1** *b*, **1** *c* et **1** *d* s'obtiennent selon la méthode de Thiele (4), par isomérisation des lactones β-γ insaturées, obtenues elles-mêmes par déshydratation des γ-céto-acides correspondants (5).

La lactone **1** *e* a été préparée au laboratoire par Canevet (6), à partir de l'acide méthyl-3 oxo-4 pentène-2 oïque.

II. Action des réactifs de Grignard sur les lactones **1** *a*, **1** *b*, **1** *c*. — (*a*) *Étude de la réaction.* — On fait réagir un excès de 0,3 moles de RMgX sur 0,1 mole de lactone, 3 h à reflux dans l'éther. Dans tous les cas, après hydrolyse, on obtient une huile qui cristallise : γ-cétol **2** (Rdt 60 %).

Le buténolide se comporte donc ici comme un ester α-β insaturé (7).

Il y a donc fixation d'une première mole de magnésien, suivant une addition 1.4, et une deuxième mole se fixe par ouverture du cycle. L'hydrolyse conduit alors à un énol-alcool qui se stabilise en γ-cétol.

Si la réaction est conduite à 0°, on récupère les produits de départ.

(*b*) *Stabilité des γ-cétols obtenus.* — Lorsque R' ≠ R'' ≠ H, la présence de 2 C asymétriques entraîne l'existence de 2 diastéréo-isomères. Si, de plus, R ≠ H, on a alors 3 C asymétriques et donc 4 diastéréo-isomères dédoublables chacun en énantiomères.

2a : R = R' = H, R'' = C_6H_5
2b : R = R' = H, R'' = p-$CH_3O-C_6H_4$
2c : R = CH_3, R' = H, R'' = C_6H_5
2d : R = CH_3, R' = H, R'' = p-$CH_3O-C_6H_4$
2e : R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = C_6H_5
2f : R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = p-$CH_3O-C_6H_4$
2h : R = C_6H_5, R' = R'' = CH_3

Nous n'avons pas pu les séparer, d'autant plus qu'il y a transformation facile d'un isomère en un autre. Pour cette raison, les spectres RMN sont d'ailleurs mal résolus.

Par ailleurs, les γ-cétols sont facilement déshydratables, ce qui complique encore leur purification.

La nature du groupement R'' a une grande importance sur la stabilité du γ-cétol **2** obtenu. Ainsi, le composé **2** *h* (R'' = CH_3) se décompose lentement à l'état solide. Lorsque R'' = C_6H_5, si le composé est laissé 1 h en solution dans l'éther, il ne cristallise plus : on récupère une huile dont l'étude spectrographique (infrarouge, masse) montre qu'il s'agit d'un diastéréo-isomère.

Lorsque R = p-CH_3O-C_6H_4, le composé est plus stable, mais il évolue cependant lentement en solution.

3a : R = CH_3, R' = R'' = p-$CH_3O-C_6H_4$
3b : R = CH_3, R' = p-$CH_3O-C_6H_4$, R'' = p-$CH_3-C_6H_4$
3c : R = H, R' = p-$CH_3-C_6H_4$, R'' = p-$CH_3O-C_6H_4$

Si R′ = H et R = R″ = CH_3, la réaction magnésienne fournit un seul produit, non purifiable, qui évolue aussitôt après hydrolyse (étude par chromatographie sur plaque).

III. ACTION DU RÉACTIF DE GRIGNARD SUR LES LACTONES **1** *d* et **1** *e*. — Dans les mêmes conditions, les lactones **1** *d* et **1** *e* se comportent différemment. On obtient alors les diols éthyléniques **3** *a*, **3** *b*, **3** *c*, (Rdt 40 %).

Il y a d'abord ouverture du cycle, puis addition d'une seconde mole de magnésien sur la cétone obtenue. Avec ces lactones, l'addition 1.4 n'a donc pas lieu. La position du méthyle sur le carbone en β en est responsable. Il s'agit à la fois de l'effet stérique qui gêne l'approche du carbanion, et de l'effet donneur +I qui diminue la charge positive sur le carbone placé en β, le rendant moins réactif vis-à-vis du carbanion.

Notons que l'addition de chlorure cuivreux (1 mole pour cent) à l'organomagnésien, avant d'ajouter la lactone, a permis comme avec les esters d'augmenter le rendement (65 %) dans le cas du composé **3** *c*.

IV. CAS DE L'ACTION DES ORGANOLITHIENS. — On sait que les organolithiens ne se prêtent pas à l'addition 1.4. A partir du phényl-lithium ou du *p*-méthoxy phényl-lithium, on isole alors en effet un γ-glycol éthylénique, au lieu du γ-cétol obtenu à partir de l'organomagnésien.

$$R-CHOH-CH=C(R')-C(OH)(R'')_2$$

3 *d* : R = R′ = H, R″ = C_6H_5
3 *e* : R = CH_3, R′ = H, R″ = *p*-$CH_3O-C_6H_4$
3 *f* : R = R″ = C_6H_5, R′ = CH_5

Il n'y a donc pas eu addition 1.4 mais d'abord ouverture du cycle par action d'une mole de lithien, puis addition d'une seconde mole sur la cétone obtenue.

CONCLUSION. — *En résumé*, les buténolides insaturés (dihydrofurannones-2) permettent d'accéder aux composés suivants :

lactone initiale insaturée	Réactif	Produit obtenu
β-γ.	R″—MgX	$R-CO-CH_2-CH_2-C(OH)(R'')_2$
α-β, sans substituant en β	R″—MgX	$R-CHOH(R'')-CH(R')-C(=O)-R''$
α-β, sans substituant en β	R″—Li	$R-CHOH-CH=C(R')-C(OH)(R'')_2$
α-β, avec substituant en β	R″—MgX	$R-CHOH-C(R')=CH-C(OH)(R'')_2$

L'action des organomagnésiens sur les buténolides α-β insaturés fournit un nouvel exemple d'addition conjuguée 1.4, à condition que le carbone en β ne porte pas de substituant.

Selon les lactones, on obtient donc soit des γ-cétols, soit des γ-glycols éthyléniques. Cette nouvelle méthode de préparation est intéressante, en raison de la facilité d'obtention d'un grand nombre de buténolides.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

(1) R. Chiron et Y. Graff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2145.
(2) R. Chiron et Y. Graff, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1207.
(3) M. Franck-Neumann et C. Berger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4067.
(4) J. Thiele, T. Tischbein et E. Lossov, *Ann. Chem.*, 319, 1901, p. 180.
(5) F. Mayer et G. Stamm, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1424.
(6) J. C. Canevet, *Thèse*, Nantes, 1976.
(7) J. Munch-Petersen, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 170.

Laboratoire de Chimie Organique I,
U.E.R. de Chimie,
B.P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des magnésiens vinylalléniques avec les oxirannes.* Note (*) de MM. **Alain Doutheau** et **Jacques Goré**, présentée par M. Henri Normant.

L'ouverture aisée des oxydes d'éthylène et de propène par les magnésiens vinylalléniques **2** conduit préférentiellement aux alcools **6** à côté de petites quantités de leurs isomères **7**. Les oxydes de cylopentène et de cyclohexène sont pratiquement inertes dans les mêmes conditions. L'effet des substituants du squelette hydrocarboné de **2** sur la distribution de **6** et **7** est brièvement discuté.

Nous avons précédemment montré que les halogéno-5 ène-3 ynes-1 **1** réagissent sur le magnésium à 0° dans l'éther pour conduire à des réactifs de Grignard de structure **2**. L'hydrolyse de ces réactifs conduit exclusivement aux hydrocarbures vinylalléniques **3** ([1]); leur réaction sur les cétones et aldéhydes saturés ([2]) et conjugués ([3]) permet d'obtenir respectivement avec de bons rendements les alcools **4** et **5**.

Ces résultats montrant qu'il existe deux pôles nucléophiles α et β dans ces réactifs nous ont incités à examiner leur comportement vis-à-vis d'autres électrophiles. Dans cette Note, nous donnerons les résultats obtenus lors de leur réaction avec quelques oxirannes.

X XMg α β γ HO HO

1 diversement substitués **2** **3** **4** **5**

Trois halogénoénynes **1** *a-c* ont été utilisés lors de cette étude. En règle générale, l'époxyde a été ajouté à 0° à la solution éthérée du magnésien préparé selon ([1]) et le mélange maintenu à 0° pendant 2 h. Après retour à température ambiante et hydrolyse, le brut réactionnel a été traité par *t*-BuOK pour éliminer l'halohydrine résultant de l'ouverture de l'oxiranne par MgX_2 (équilibre de Schlenck). Après traitement habituel, le mélange d'alcools a été distillé, puis analysé par CPV. Cette même technique permet d'isoler à l'état pur les divers constituants identifiés à l'aide de leurs spectres infrarouges, RMN et de masse.

Les résultats sont contenus dans le tableau. Les rendements sont exprimés par rapport à l'halogénoényne **1**, l'époxyde étant toujours introduit en excès (2 à 3 moles/mole de **1**).

Les oxydes d'éthylène et de propène sont aisément ouverts par ces magnésiens et, comme dans le cas des cétones, les produits largement majoritaires sont les alcools **6** qui résultent de l'intervention du pôle β. Ils sont parfois accompagnés des alcools **7** provenant de l'attaque de l'oxiranne par le pôle γ du réactif mais aucun alcool vinylallénique n'a jamais été observé. Dans le cas de l'oxyde de propène, l'attaque du magnésien se fait sur chacun des deux carbones électrophiles avec la préférence habituelle pour le carbone le moins substitué.

TABLEAU

magnésien issu de	oxiranne	Rdt global %	Composition du produit de la réaction (e = erythro, t = thréo)	
1 *a*	oxiranne	50	**6** *a* 70 %	**7** *a* (E+Z) 30 %
1 *b*	oxiranne	60	**6** *b* (E+Z) 90 %	**3** *b** 10 %
1 *c*	oxiranne	65	**6** *c* (E+Z)	
1 *a*	CH_3-oxiranne	60	**6** *d* (e+t) 60 %	**6** *e* (e+t) 21 %
			7 *c* (E) 17 %	**7** *d** 2 %
1 *b*	CH_3-oxiranne	80	**6** *f* (2 isomères) 77 %	**6** *g* (2 isomères) 23 %
1 *a*	oxyde de cyclopentène	15	**6** *h* (e+t)	
1 *a*	oxyde de cyclohexène	5	**6** *i**	

(*) Les quantités de produit isolé étant insuffisantes pour l'enregistrement d'un spectre RMN, la stéréochimie n'a pas été déterminée.

Dans les conditions opératoires utilisées, l'ouverture des oxydes de cyclopentène et de cyclohexène s'avère par contre plus difficile et les rendements en alcools **6** sont très médiocres. Le produit réactionnel est majoritairement constitué de l'halohydrine et du

vinylallène résultant de l'hydrolyse du réactif. Si la réaction est menée au reflux de l'éther, on obtient des quantités importantes de produit de duplication de ce dernier (1). L'ouverture de ces oxirannes nécessiterait sans doute une température à laquelle ces magnésiens **2** ne sont pas stables, ce qui limite la portée synthétique de la réaction.

Les alcools **6** et **7** obtenus sont, dans la plupart des cas, des mélanges de diastéréoisomères. Par exemple, les spectres RMN de **6** *d* et **6** *e* laissent clairement voir la présence des isomères thréo et érythro en quantités approximativement égales (les signaux des deux méthyles sont dédoublés, de même que celui du proton acétylénique). Le spectre de **6** *b* montre aussi la présence des deux isomères correspondant aux configurations Z de E de la double liaison. Enfin, les spectres de **6** *f* et **6** *g* ne semblent indiquer la présence que de deux isomères sans qu'il soit possible de déterminer quelle est, entre les deux causes précédentes, l'origine de l'isomérie.

En ce qui concerne la réactivité des trois pôles nucléophiles des magnésiens **2**, il est net que le pôle β s'avère de loin le plus réactif. Ces magnésiens se comportent donc de manière assez semblable à leurs homologues alléniques qui réagissent sur les époxydes avec transposition rétropropargylique (4). La présence d'un méthyle sur ce pôle semble abaisser sa réactivité sans qu'il soit possible de déterminer si ce fait est dû à un encombrement plus grand ou, comme l'ont suggéré N'Guyen Trong Anh et coll. (5) à un caractère plus « mou » de ce pôle dû à l'effet électroattracteur du méthyle (6). Dans le cas du magnésien de **1** *c*, l'obtention unique de **6** *c* pourrait alors être interprétée comme résultant de l'action conjuguée de l'absence de méthyle sur le pôle β et de la présence d'un tel groupement sur le pôle γ où il exercerait un effet désactivant. Il faut noter à ce propos que la nature de l'halogène n'influe pas sur la régiosélectivité de la réaction : le même mélange de **6** *a* et **7** *a* est obtenu (Rdt 60 %) lorsqu'on traite l'oxyde d'éthylène par le magnésien du bromure ayant le même squelette hydrocarboné que **1** *a*.

Les réactions de ces mêmes magnésiens sur d'autres électrophiles sont actuellement étudiées au laboratoire. A côté de leurs éventuelles utilisations en synthèse, elles devraient permettre de mieux appréhender les facteurs qui gouvernent la réactivité respective des pôles α, β et γ.

(*) Séance du 24 mai 1976.

(1) J.-P. Dulcère, M.-L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1119.

(2) M.-L. Roumestant, J.-P. Dulcère et J. Gore, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1124.

(3) M.-L. Roumestant, P. Place et J. Gore, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 677.

(4) (*a*) M. Andrac, F. Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac, P. Miginiac et C. Prevost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1385; (*b*) R. Vitali et R. Gardi, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1651 et références citées.

(5) O. Eisenstein, J.-M. Lefour, C. Minot, N'Guyen Trong Anh et G. Soussan, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.

(6) (*a*) J. I. Brauman et L. K. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6561, et 91, 1969, p. 2126; (*b*) J. R. Grundwell et J.-F. Sebastian, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4387.

Laboratoire de Chimie organique,
E.R.A.-C.N.R.S. n° 611,
Université Claude-Bernard - Lyon I,
43, *boulevard du* 11 *Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréosélectivité et régiosélectivité de la réduction de cétones cycliques par l'alcoxyaluminohydrure résultant de la réaction de trois moles d'éthoxy-5 oxa-3 pentanol-1 sur une mole d'aluminohydrure de lithium.* Note (*) de M[lle] **Paulette Benetton**, MM. **Armand Accary**, **Christian Arnaud** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des pourcentages relatifs des additions 1-2 et 1-4 sur la cyclopenténone et sur la cyclohexénone du trialcoxyaluminohydrure de lithium résultant de la réaction de l'éthoxy-5 oxa-3 pentanol-1 sur l'aluminohydrure de lithium permet de considérer cet « hydrure » modifié comme plus dur que $LiAlH_4$. La réduction de la tertiobutyl-4 cyclohexanone conduit à l'alcool cis majoritaire : les interactions stériques sont le facteur déterminant dans cette réduction au point que l'effet de dureté du réducteur s'en trouve masqué.

L'addition à une solution molaire d'aluminohydrure de lithium dans le THF, maintenue à 0°C, d'un volume d'éthoxy-5 oxa-3 pentanol-1 (carbitol) tel que le rapport molaire carbitol-aluminohydrure de lithium soit égal à 3 permet d'obtenir une solution de trialcoxyaluminohydrure de lithium. Cette solution est dosée par mesure du volume d'hydrogène dégagé après traitement par un excès de glycol.

RÉGIOSÉLECTIVITÉ DANS LA RÉDUCTION DES α-ÉNONES. — L'emploi de la cyclohexénone et de la cyclopenténone comme électrophiles ambidents permet de situer la dureté de ce réactif par rapport à $LiAlH_4$. Avec la cyclohexénone l'addition se fait préférentiellement en 1-2 et avec la cyclopenténone en 1-4 ([1]).

OH ← 1-2 — O — 1-4 → O + OH

$(CH_2)_n$ II, I, III, IV

a) n = 1
b) n = 2

L'examen du tableau I permet de constater que ce réducteur est relativement dur. Il est plus dur que l'aminohydrure de lithium qui donne avec les cétones I_a et I_b respectivement 14 et 78 % d'addition 1-2. Il est cependant légèrement moins dur que le triméthoxyaluminohydrure de lithium (90 % d'addition 1-2 avec I_a, 95 % avec I_b) ([1]).

Le rendement de la réduction de la cétone I_b (69 %), est sensiblement le même, que l'on utilise l'aluminohydrure de lithium ou l'hydrure modifié par le carbitol. Par contre, dans le cas de la cétone I_a il est nettement plus faible : 99-100 % ([2]) et 68 %, ce qui indique une plus faible réactivité du réducteur modifié.

STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DANS LA RÉDUCTION DE CYCLANONES. — Si la régiosélectivité dans la réduction des énones peut être expliquée à l'aide des contrôles frontaliers et orbitalaires, il est nécessaire de tenir compte d'autres facteurs, comme l'aplatissement du substrat et les associations du réactif pour rendre compte de la stéréosélectivité observée dans la réduction des cyclanones ([3]).

Avec la tertiobutyl-4 cyclohexanone, l'attaque axiale conduit à l'isomère *trans* (groupe OH équatorial) et avec la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone, l'attaque axiale conduit à l'isomère *cis* (groupe OH équatorial).

Dans le tableau **II**, nous avons rassemblé les pourcentages d'attaque axiale obtenus avec l'hydrure modifié par trois molécules de carbitol.

TABLEAU I

Réduction par $LiAlH(O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OC_2H_5)_3$

Cétone	Concentration en hydrure modifié	Rdt (*) (%)	1-2 — II (%)	1-4 III (%)	1-4 IV (%)
I_a......	0,77	68 (**)	82	17	1
I_b......	0,40	69	93	4	7

Durée de réaction : 1 h.

(*) Calculé par CPV à l'aide d'un échantillon interne.

(**) La perte du produit est estimée à 11 %. Elle résulte d'une polymérisation de la cyclopenténone.

On constate qu'avec l'hydrure modifié par le carbitol la réduction de la tertiobutyl-4 cyclohexanone conduit à une attaque équatoriale majoritaire (56 %). Le résultat observé peut s'expliquer par l'accroissement du volume du réducteur gênant l'approche du côté axial; dans le cas du triméthoxyaluminohydrure de lithium, Ashby ([8]) a pu montrer que le réactif était fortement associé dans le tétrahydrofuranne.

TABLEAU II

Attaque axiale (%)

Hydrures............. / Cétones	$LiAlH_4$	$LiAlH(OCH_3)_3$	$LiAlH[-(OCH_2CH_2)_3H]_3$	$LiAlH(O-t\text{-}Bu)_3$
Tertiobutyl-4 cyclohexanone.	89 ([4])	59 ([5])	44 (*)	90 ([5])
Triméthyl-3.3.5 cyclohexa-none..................	26 ([6])	2 ([5])	4 (**)	12 ([6])
	38 ([7])	8 ([6])		4 ([5])

(*) Concentration en hydrure modifié : 0,315 M, Rdt 80 %. Échantillon interne indanone.

(**) Concentration en hydrure modifié : 0,212 M, Rdt 60 %.

Avec la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus avec les alcoxyaluminohydrures encombrés.

Le comportement de l'alcoxyaluminohydrure résultant de la réaction de trois moles d'éthoxy-5 oxa-3 pentanol-1 sur l'aluminohydrure de lithium est à rapprocher de celui du triméthoxyaluminohydrure de lithium en raison de la dureté observée vis-à-vis des α-énones et de son caractère de réactif encombré.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

([1]) J. Durand, Nguyen Trong Anh et J. Huet, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2397.
([2]) M. C. Di Guardo, C. Arnaud, J. Durand et J. Huet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 559.
([3]) J. Huet, Y. Maroni-Barnaud, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 159.
([4]) Nung Min Yoon et H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2927.
([5]) E. L. Eliel et Y. Senda, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2411.
([6]) E. L. Eliel et H. Haubenstock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2363.
([7]) Nguyen Cong Danh, C. Arnaud et J. Huet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1067.
([8]) E. C. Ashby, J. P. Sevenair et F. R. Dobbs, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 197.

Laboratoire de Chimie organique IV,
École supérieure de Chimie industrielle de Lyon,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'anhydride acétique sur les* (*aziridinyl*-1)-2 *tétrahydropyrannes et sur les dialkylamino*-2 *tétrahydropyrannes : influence des substituants de l'azote sur l'orientation de la réaction.* Note (*) de MM. **Guy Ricart, Charles Glacet** et **Daniel Couturier**, transmise par M. Henri Normant.

L'anhydride acétique transforme les diméthylamino-2 tétrahydropyrannes en un mélange d'acétoxy-2 tétrahydropyrannes et de diméthylacétamide; les termes supérieurs donnent les dialkylacétamides correspondants et des produits indistillables. Les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyrannes permettent d'obtenir les N-(tétrahydropyrannyl-2) N-(acétoxyéthyl) acétamides.

Les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyrannes n'ont pu être obtenus par aminolyse des α-dialkylaminotétrahydropyrannes mais synthétisés par réaction d'Hofmann entre les α-chlorotétrahydropyrannes et les aziridines [([1]), ([2])].

Nous avons comparé la réaction de l'anhydride acétique sur les α-aziridino et α-dialkylaminotétrahydropyrannes. Les dialkylamino-2 tétrahydropyrannes ont un comportement dépendant de la nature des substituants alkylés de l'atome d'azote : seuls les dérivés N-diméthylés subissent la coupure $C_{(2)}-N$; les homologues supérieurs fournissent des produits de polycondensation ayant vraisemblablement pour origine une rupture de la liaison $C_{(2)}-O$. Avec les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyrannes il y a ouverture de l'hétérocycle azoté avec formation de N-acétyl N-(β-acétoxyéthyl) α-aminotétrahydropyrannes **1** *e*.

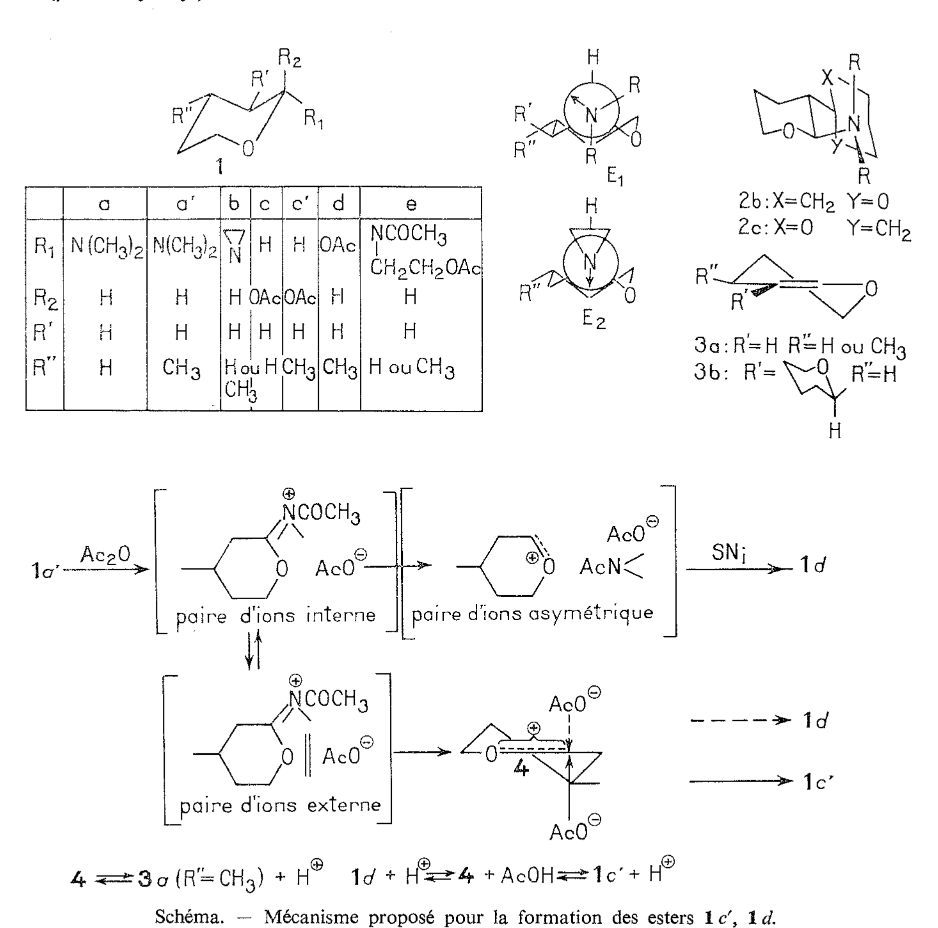
A. CAS DES DIMÉTHYLAMINO-2 TÉTRAHYDROPYRANNES SUBSTITUÉS OU NON. — (*a*) *Diméthylamino*-2 *tétrahydropyranne* **1** *a*. — A 65° avec l'anhydride acétique, il fournit le diméthylacétamide et l'acétoxy-2 tétrahydropyranne qui adopte préférentiellement la conformation **1** *c* en accord avec ([3]). L'ester **1** *c* évolue ensuite vers un mélange en équilibre [**1** *c*/**3** *a* (R″ = H) # 1, 2] obtenu aussi à partir de dihydropyranne et d'acide acétique.

(*b*) *Diméthylamino*-2 *méthyl*-4 *tétrahydropyranne* **1** *a*′. — A 65°, il donne avec l'anhydride acétique les deux acétoxy-2 méthyl-4 tétrahydropyrannes diastéréo-isomères **1** *c*′, **1** *d* et le diméthylacétamide. Le mélange d'esters formés à sensiblement même composition [**1** *c*′/**1** *d* # 1, 3] tant que tout l'aminoépoxyde n'est pas consommé et quel que soit l'excès d'anhydride; lorsque la base est transformée, les formes anomères **1** *c*′, **1** *d* s'équilibrent [**1** *c*′/**1** *d* # 2, 6] et donnent en plus le méthyl-4 dihydropyranne **3** *a* (R″ = CH_3) par élimination d'acide acétique.

(*c*) Diméthylamino-2 (tétrahydropyrannyl-2)-3 tétrahydropyrannes **2** *b*, **2** *c* (R = CH_3) : ils sont préparés et leur structure établie selon ([2]). Ils ne réagissent qu'à partir de 110-115°; les produits de départ sont transformés en diméthylacétamide (62 %), en oxyde vinylique **3** *b* (19 %) et en résines provenant sans doute en partie de la polymérisation de ce dernier.

B. CAS DES DIALKYLAMINO-2 TÉTRAHYDROPYRANNES **1** [R_2 = R′ = R″ = H, R_1 = N $(C_2H_5)_2$, N $({}_nC_3H_7)_2$, N $({}_nC_4H_9)_2$, N⟨ ⟩, N $(CH_2CH{=}CH_2)_2$]. — En mélange équimoléculaire avec l'anhydride acétique, ils ne réagissent pas à 20°; portés à 65°, ils se décomposent pour donner les dialkylacétamides correspondants, l'acide acétique, les composés **2** *b*, **2** *c*, **3** *b* et des produits polycondensés à fonction amine et ester.

C. Cas des (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyrannes **1** *b*. — Par action de l'anhydride acétique à température ambiante, ils permettent la synthèse des N-(tétrahydropyrannyl-2) N-(β-acétoxyéthyl) acétamides **1** *e*.



	a	a'	b	c	c'	d	e
R_1	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	aziridinyl-1 (N)	H	H	OAc	$N(COCH_3)CH_2CH_2OAc$
R_2	H	H	H	OAc	OAc	H	H
R'	H	H	H	H	H	H	H
R''	H	CH_3	H ou CH_3	H	CH_3	CH_3	H ou CH_3

Schéma. — Mécanisme proposé pour la formation des esters **1** *c'*, **1** *d*.

Discussion. — Des analyses par résonance magnétique nucléaire ([4]) et par dipolmétrie ([2]) ont montré que les dialkylamino-2 tétrahydropyrannes existent surtout dans la conformation où le proton anomère est en position axiale; la population du rotamère E_1 est de loin la plus importante.

(*a*) Pour les composés **1** *a*, **1** *a'*, la paire d'électrons libres de l'atome d'azote est relativement facile d'accès. La réaction procéderait par la formation de l'acétate de diméthyl acétyl (tétrahydropyrannyl-2) ammonium initialement sous forme de paire d'ions interne (*schéma*); l'évolution vers la paire d'ions asymétrique conduirait par ce chemin à l'ester *cis* **1** *d* avec rétention de configuration (mécanisme SNi). La paire d'ions externe évoluerait vers la formation de l'ion mésomère **4** qui par *cis* ou *trans* addition fournirait les produits **1** *d* ou **1** *c'*; l'entité **4** est un intermédiaire dans le processus d'anomérisation. Dans les deux

cas, l'effet mésomère + M de l'oxygène favorise le départ de l'ammonium $\equiv \overset{\oplus}{N}COCH_3$. La participation de ces deux mécanismes expliquerait la composition quasi constante en dérivés **1** *c'*, **1** *d* en cours de réaction. Lorsque la réaction est terminée, le milieu ne contient plus d'amine, la concentration en $H^{\oplus}$ s'accroît et la décomposition de l'ester en dihydropyranne et acide acétique qui se recombinent, s'accélère : le rapport **1** *c'*/**1** *d* se

TABLEAU

	1 : $R_2 = R' = R'' = H$, $R_1 =$ N(CH₃)₂ (*)	N(Et)₂	N(nBu)₂	1 : $R_2 = R'' = H$, $R' = CH_3$, $R_1 = NHCH_3$ (*)	2 *b*, 2 *c* : R = CH₃	1 *b* : R″ = H (**)
ΔEu (10^{-6}) de CH—N......	−13,3	−11,5	− 8,5	− 7,2	− 8,1; −3	-
ΔEu (10^{-6}) de C_αH—N.....	−28	−17	−12	−12,9	−13,8; −6	−24

(*) valeurs données par (4); (**) solvant : $CDCl_3$.

modifie jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique. L'amine **1** *a'* est stable à 20° dans l'acide acétique en excès et ce n'est que vers 60° qu'elle se transforme lentement pour donner les esters **1** *c'*, **1** *d* (2); tant que la majeure partie de l'amino-époxyde n'est pas consommée, il ne reste que peu d'acide acétique libre; cet acide ne fournira donc à partir de **1** *a'* qu'une très faible quantité d'esters.

(*b*) Pour les produits **1** [$R_2 = R' = R'' = H$ $R_1 = N(R)_2$], l'encombrement plus important de l'atome d'azote défavorise le processus précédent. L'attaque se produirait préférentiellement sur l'oxygène plus dégagé pour donner l'oxonium instable; elle serait suivie d'une coupure de la liaison $C_{(2)}-O$ avec formation de l'immonium **5**; il est connu que les dialkylaminométhyl alkyl éthers réagissent avec l'anhydride acétique par rupture de la liaison carbone—oxygène (5). D'autre part, l'aminoépoxyde peut conduire avec l'acide acétique libéré à l'acétate d'immonium **6**. La condensation énamine-ion immonium a déjà été postulée (6); une polycondensation de ce type expliquerait la formation de résines à fonctions esters et amines. La duplication de **6**, suivie de l'attaque nucléophile intramoléculaire de l'hydroxyle fournirait **2** *b*, **2** *c* avec départ d'amine (2) : ces derniers, salifiés, seraient en partie décomposés en oxyde vinylique **3** *b* polymérisable; il a été vérifié que les acétates de **2** *b*, **2** *c* donnent par pyrolyse le dimère du dihydropyranne **3** *b* et des résines.

$$1\begin{bmatrix}R_2=R'=R''=H\\R_1=N(R)_2\end{bmatrix} \xrightarrow{Ac_2O} [AcO(CH_2)_4-CH=\overset{\oplus}{N}(R)_2\,AcO^{\ominus} \underset{5}{\rightleftharpoons} AcO(CH_2)_3-CH=CH-N(R)_2+AcOH]$$

$$1\begin{bmatrix}R_2=R'=R''=H\\R_1=N(R)_2\end{bmatrix} \rightleftharpoons [HO(CH_2)_4-CH=\overset{\oplus}{N}(R)_2\,AcO^{\ominus} \underset{6}{\rightleftharpoons} HO(CH_2)_3-CH=CH-N(R)_2+AcOH] \quad (6 \xrightarrow{Ac_2O} 5)$$

(*c*) Pour les molécules alkylées en position 3 sur le cycle tétrahydropyrannique, la présence du substituant gène l'accessibilité du doublet libre de l'azote; d'autre part la C-alcoylation rend plus difficile la réaction d'ouverture du cycle [(2), (7)]. Dans des conditions opératoires comparables, nous observons bien une inertie importante de ces composés vis-à-vis de l'anhydride : leur transformation nécessite une température de réaction supérieure.

REMARQUE. — L'hyperconjugaison des méthyles peut contribuer à favoriser la quaternarisation de l'azote des composés **1** *a*, **1** *a'*. Cependant, si cet effet intervenait seul, aucune différence de réactivité ne serait observée entre molécules **1** *a* et molécules **1** [$R_1 = N(CH_3)_2$ $R' =$ alkyle $R_2 = R'' = H$]. L'étude en RMN des complexes europiés de **1** [$R_1 = N\langle$ $R_2 = H$] montre aussi que l'encombrement des N-substituants et la C_{-3} alkylation du cycle atténue fortement l'effet déblindant de Eu $(DPM)_3$ (tableau).

De cette étude nous concluons qu'il existe une frontière très marquée entre les dérivés N-diméthylés et N-dialkylés. L'effet électromère + E de l'azote supérieur à celui de l'oxygène favorise l'attaque de l'azote tant qu'il n'est pas trop encombré. Si l'approche de cet hétéroatome devient difficile, l'oxygène est alors le centre réagissant.

(*d*) Les composés **1** *b* existent en majorité dans la conformation où le proton anomère occupe la position axiale; la population du rotamère E_2 s'accroît dans les solvants polaires (2). Dans le système $-O-C-Az$, la stabilité anormalement élevée de la liaison $C-O$, vérifiée pour d'autres réactions (2), aurait pour origine une diminution de l'effet + M de l'azote et on assiste à la coupure de la liaison $C-N$ endocyclique plus fragile.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

(1) G. RICART, D. COUTURIER et Ch. GLACET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 953.
(2) G. RICART, Ch. GLACET et D. COUTURIER, (résultats non publiés).
(3) C. B. ANDERSON et D. T. SEPP., *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1707.
(4) J. TESSE, Ch. GLACET et D. COUTURIER, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1525.
(5) H. BOHME, H. J. BOHN, E. ROHLER et J. ROEHR, *Ann. Chem.*, 664, 1963, p. 130.
(6) N. J. LEONARD et W. J. MUSLINER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 639.
(7) R. ESCALE et J. VERDUCCI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1203.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'additions d'oxydes de calcium ou de tantale sur la conductivité électrique du système zircone-oxyde de cérium.* Note (*) de MM. **Michel Gouet**, **Bernard Chappey** et **Michel Guillou**, transmise par M. Georges Champetier.

La conductivité électronique du binaire zircone-oxyde de cérium cristallisé dépend d'équilibres d'oxydo-réduction faisant intervenir des lacunes anioniques. Ces équilibres peuvent être déplacés par la mise en solution solide de tiers oxydes MO ou M_2O_5.

Introduction. — L'influence de la température et de la pression partielle de l'oxygène environnant sur la conductivité de l'oxyde de cérium seul ou en solution solide dans la zircone s'interprète généralement par l'écriture d'équilibres d'oxydo-réduction selon Kroger ([1]) tels que

$$2\,Ce^{4+}+O^{--} \rightleftarrows 1/2\,O_2(g)+\square_{an}+2\,Ce^{3+},$$
$$2\,Ce^{4+}+O^{--} \rightleftarrows 1/2\,O_2(g)+2\,e^-/\square+2\,Ce^{4+}.$$

Dans les modèles de conduction par sauts souvent invoqués [([2]), ([3])] une diminution de pression partielle d'oxygène déplaçant les équilibres vers la droite augmente la concentration en sites donneurs d'électrons Ce^{4+} ou lacunes chargées, et par conséquent augmente la conductivité électronique. Ce comportement est expérimentalement vérifié par de nombreux auteurs qui constatent la présence d'une conductivité de type *n*.

Tableau I

	Rayon cationique (A)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Eutectique avec ZrO_2	Solubilité dans ZrO_2 (%)
CeO_2	0,92	2 600	3 257 (Ce)	2 400°C (25 %)	–
Ce_2O_3	1,034	1 692	3 257 (Ce)	–	–
Nb_2O_5	0,69	1 460	4 742	1 650°C ($Zr_6Nb_2O_{17}$)	5 à 7
Ta_2O_5	0,68	1 800	5 425	1 700°C	15
CaO	0,99	2 580	2 850	–	–
ZrO_2	0,79	2 700	4 380	–	–

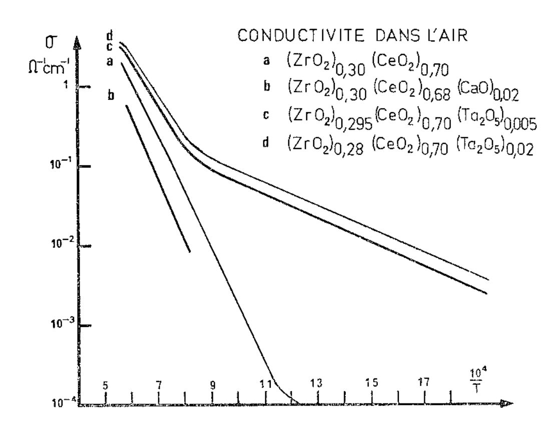
L'addition d'un soluté apportant des lacunes anioniques supplémentaires, par exemple un oxyde stabilisant comme CaO, MgO, un oxyde de terre rare M_2O_3, diminue le taux de réduction à pression d'oxygène identique par déplacement de l'équilibre. Ce phénomène est vérifié dans plusieurs cas [([5]), ([6]), ([7])].

Réciproquement la conductivité électronique doit augmenter si l'on ajoute dans le réseau cristallin un oxyde susceptible de combler des lacunes anioniques, c'est-à-dire un oxyde dont le cation possède les nombres d'oxydation 5 ou 6, et qui peut se substituer aux cations Ce^{4+} ou Zr^{4+}.

Les conditions de solubilité, de volatilité et de rayons ioniques nécessaires limitent le choix aux oxydes de tantales et de niobium (tableau I).

Le présent travail a pour but de vérifier ces hypothèses dans le cas d'additions d'oxyde de tantale à une solution solide d'oxyde de cérium (70 % molaires) et de zircone (30 % molaires). Ce produit de base a été choisi en raison de la diminution du paramètre de maille cristalline par rapport à l'oxyde de cérium pur, qui diminue les possibilités de passage d'ions en position interstitielle.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Les échantillons sont préparés par frittage de poudres d'oxydes de pureté 99,95 %. Le cycle de frittage, effectué dans l'air, comporte un palier de 20 h à 1 650°C. Des diagrammes Debye-Scherrer ne montrent que les raies du réseau cubique de l'oxyde de cérium, sans nouvelle phase.



MESURES ÉLECTRIQUES. — Elles sont effectuées dans l'air, en courant alternatif de 1 000 Hz sur des échantillons de 1,8 mm^2 de section et de 25 mm de longueur environ. La vitesse de variation de température est de 10°/h, pour permettre une mise en équilibre. Quelques trempes sont effectuées dans de l'argon ($PO_2 = 10^{-6}$ atm), dans des conditions telles que les échanges gazeux ne puissent s'effectuer. La composition de l'échantillon étant alors constante, les variations de la conductivité reflètent celles de la mobilité électronique. Des mesures par la méthode de la pile montrent des nombres de transport ionique inférieurs à 5 %, sauf pour le matériau contenant de la chaux.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Ils sont exprimés par les courbes ci-dessous. L'addition de chaux diminue considérablement la conductivité, alors que celle de Ta_2O_5 l'augmente. Ce dernier phénomène dépend de la température au-dessus de 1 100°C environ, le déplacement de l'équilibre d'oxydoréduction accroît la conductivité comme prévu. En dessous de cette température, on peut estimer que la réaction est totale, pouvant s'écrire :

$$CeO_2 + x/2\,Ta_2O_5 \rightarrow (1-x)\,CeO_2 + x/2\,Ta_2O_5 + x/2\,Ce_2O_3 + x/4\,O_2.$$

Le nombre de sites donneurs d'électrons est alors proportionnel à la teneur en Ta_2O_5, et indépendant de la température. L'énergie d'activation constatée dans ce domaine (0,3 à 0,4 eV) concerne uniquement la mobilité des charges. Ceci est confirmé par des

mesures lors des trempes d'échantillons ZrO_2-CeO_2 à composition constante, mettant en évidence les mêmes énergies d'activation (0,32 à 0,4 eV).

Des mesures jusqu'à la température ordinaire n'ont pas mis en évidence de phénomène particulier, à part une forte diminution d'énergie d'activation vers 600°C pour l'échantillon ZrO_2-CeO_2, passant de 1,6 à 0,36 eV. Cette anomalie est interprétée par l'impossibilité d'échanges d'oxygène, la conduction ionique devenant trop faible pour autoriser une diffusion suffisamment rapide au sein du matériau. Là encore, seule l'énergie de déplacement des charges apparaît. Le gain de conductivité dû à la présence de Ta_2O_5 est résumé par le tableau II.

TABLEAU II

Conductivité dans l'air (siemens par centimètre)

Températures Celsius	1 400	1 100	800	500	200
$(ZrO_2)_{0,30}(CeO_2)_{0,70}$	1	0,12	4.10^{-3}	$4,8.10^{-5}$	$1,2.10^{-6}$
$(ZrO_2)_{0,295}(CeO_2)_{0,70}+(Ta_2O_5)_{0,005}$	1,82	0,34	80.10^{-3}	$1,95.10^{-2}$	$1,1.10^{-3}$
$(ZrO_2)_{0,28}(CeO_2)_{0,70}+(Ta_2O_5)_{0,02}$	2,2	0,48	100.10^{-3}	3.10^{-2}	$1,8.10^{-3}$

CONCLUSION. — Sur un plan fondamental la validité de l'écriture qualitative des réactions d'équilibre d'oxydoréduction en solution solide est confirmée. Nous disposons désormais de la possibilité de contrôler un nouveau paramètre, la concentration en lacunes, indépendamment de la pression partielle d'oxygène. Ceci permettra de préciser quantitativement les entropies et enthalpies mises en jeu dans de telles réactions, sans recourir à des pressions d'oxygène extrêmement faibles.

Sur le plan des applications le gain de conductivité de plusieurs ordres de grandeur à des températures relativement basses présente un intérêt évident.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) F. A. KROGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Amsterdam, North Holland Publishing Company, 1964.

(2) R. N. BLUMENTHAL et R. J. PANLENER, *J. Phys. Chem. Solids*, 27, n° 4, 1970, p. 643-654.

(3) M. GOUET, *Techniques électrochimiques à haute température* (*Thèse Docteur Ingénieur*, Paris VI, 1972).

(4) H. L. TULLER et A. S. NOWICK, *J. Electrochem. Soc.*, 122, n° 2, 1975, p. 253-259.

(5) M. FORESTIER, *Structure et conductibilité électrique dans le système* ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3 (*Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1969).

(6) E. DEBRAY, *Étude thermodynamique et électrochimique d'oxydes ternaires* (*Thèse de Docteur Ingénieur*, Paris VI, 1975).

(7) J. E. GANIER, R. N. BLUMENTHAL, R. J. PANLENER et R. K. SHARMA, *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 1976, p. 369-378.

Institut universitaire de Technologie,
avenue du Général-de-Gaulle,
94010 *Créteil Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude expérimentale d'une réaction chimique périodique. Diagramme d'état de la réaction de Belousov-Zhabotinskii.* Note (*) de M. **Patrick De Kepper**, Mme **Annie Rossi** et M. **Adolphe Pacault,** Correspondant de l'Académie.

On présente le diagramme d'état de la réaction oscillante de Belousov-Zhabotinskii étudiée dans un réacteur continu agité. Les formes des oscillations et leurs périodes sont données dans le sous-espace des contraintes [$[NaBrO_3]_0$, $[CH_2(COOH)_2]_0$, $[Ce_2(SO_4)_3]_0$]. Un cas de bistabilité entre deux états non oscillants est présenté pour la première fois.

La réaction de Belousov-Zhabotinskii [1] met en jeu en solution aqueuse les produits suivants : acides malonique et sulfurique, bromate de sodium et sulfate céreux. Nous avons étudié cette réaction dans un réacteur continu, agité, particulièrement adapté à l'étude systématique des réactions chimiques périodiques [[2], [3]].

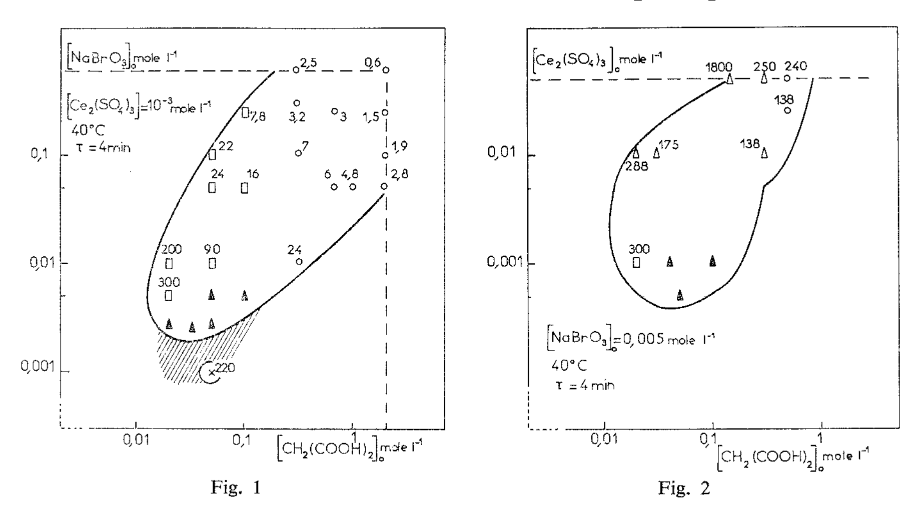


Fig. 1 Fig. 2

DIAGRAMME D'ÉTAT. — Nous délimitons dans l'espace des contraintes [[2], [3]] les zones d'existence des états oscillants entretenus. Dans tout ce qui suit, sauf si cela est spécifié dans le texte, les contraintes suivantes sont fixées : rayonnement diffus du laboratoire, pression atmosphérique normale, agitation (600 tr/min), géométrie du réacteur, temps de renouvellement $\tau = 4$ min, concentration en acide sulfurique 3 N; les réserves de réactifs et le réacteur sont thermorégularisés à 40°C. On a fait varier les contraintes suivantes : concentrations de l'acide malonique, du bromate de sodium et du sulfate céreux. Ces concentrations sont données après mélange des réactifs et en absence de toute réaction, et notées par exemple $[NaBrO_3]_0$. Les réponses sont la densité optique à 365 nm et le potentiel électrochimique E du mélange réactionnel mesuré à l'aide d'une électrode de platine, une électrode au sulfate mercureux servant de référence.

Les figures 1, 2, 3 et 4 sont des coupes du diagramme d'état dans le sous-espace [$[CH_2(COOH)_2]_0$, $[NaBrO_3]_0$, $[Ce_2(SO_4)_3]_0$]. Pour ne pas surcharger les figures, seuls quelques états oscillants y figurent avec leurs périodes exprimées en secondes, le symbole étant représentatif de la forme de l'oscillation (*fig.* 5). Les lignes en trait plein séparent la région des états oscillants entretenus de celle des états stationnaires non oscillants.

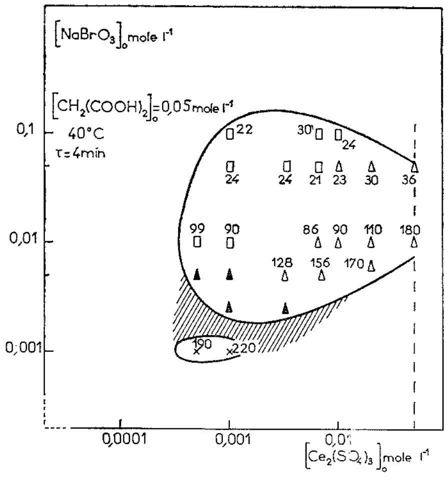


Fig. 3

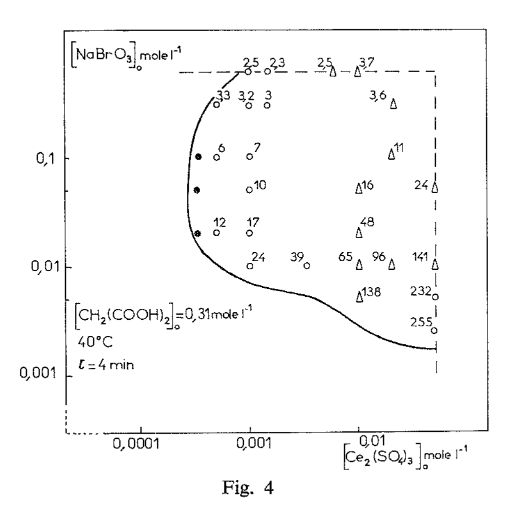


Fig. 4

Certaines limites rectilignes de ces coupes sont des limites de solubilité dans l'acide sulfurique 3 N des produits constituant les réserves. Elles correspondent aux valeurs

$$[CH_2(COOH)_2]_0 = 2 \text{ mole.l}^{-1},$$

$$[NaBrO_3]_0 = 0{,}6 \text{ mole.l}^{-1} \quad \text{et} \quad [Ce_2(SO_4)_3]_0 = 0{,}05 \text{ mole.l}^{-1}.$$

Certaines zones frontières du diagramme d'état sont floues car elles dépendent beaucoup de l'agitation, c'est le cas des régions proches des zones hachurées des figures 1 et 3. Celles-ci correspondent à une extension du domaine des oscillations entretenues pour d'autres conditions d'agitation.

L'influence de l'agitation sur la réaction de Belousov-Zhabotinskii est signalée par de nombreux auteurs [(4), (5)]. Une étude préliminaire du rôle de l'agitation permet de distinguer deux effets distincts. L'un est lié à la diffusion de l'oxygène dans la solution, l'autre seulement fonction de l'action mécanique de l'agitation. Pour les différencier,

le réacteur habituel a été modifié de manière à contrôler l'interface solution-atmosphère grâce à un bullage approprié d'azote ou d'oxygène dans la solution. Quelques expériences résumées dans le tableau montrent que le phénomène est loin d'être simple. On comprend que l'introduction d'oxygène modifie la cinétique en capturant par exemple les radicaux libres formés au cours de la réaction ([6]). Cette interprétation tombe en présence d'azote

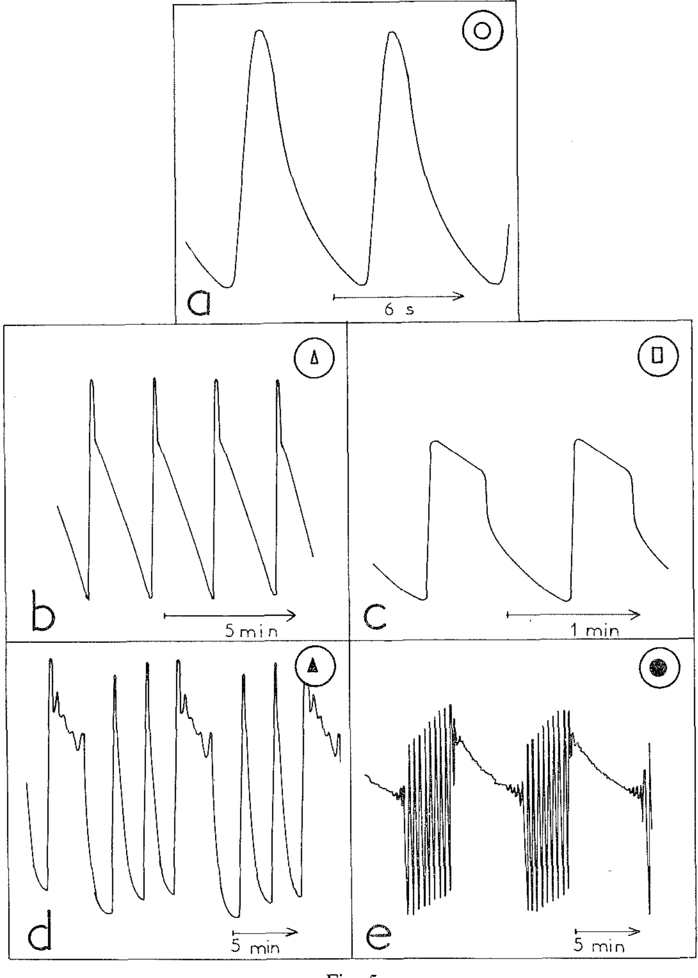


Fig. 5

où seule semble être en cause l'action mécanique de l'agitation, qui peut ou non modifier la période suivant d'ailleurs la forme de l'oscillation, son influence étant apparemment nulle lorsque celle-ci est de type 5 *a*. L'influence de l'agitation sera discutée plus complètement dans une Note ultérieure.

Les oscillations ont des formes variées que l'on peut tenter de classer en cinq types caractéristiques indiqués sur la figure 5; elles sont indépendantes de la réponse étudiée : potentiel électrochimique E ou densité optique à 365 nm. Nous les avons associées à un

symbole encerclé qui, reporté dans les figures 1, 2, 3 et 4, donne la répartition des différents oscillogrammes dans le domaine des états oscillants. Les oscillations du type 5 *a* (○) sont du genre relaxation simple; les oscillations du type 5 *b* (△) présentent un changement brutal de pente au cours de la relaxation; les oscillations du type 5 *c* (□) montrent nettement deux régions bien distinctes de ralentissement dans l'évolution des réponses,

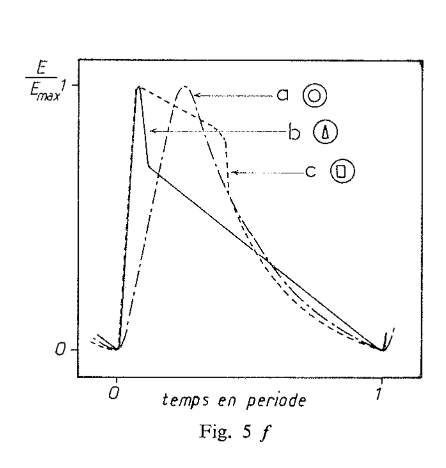


Fig. 5 *f*

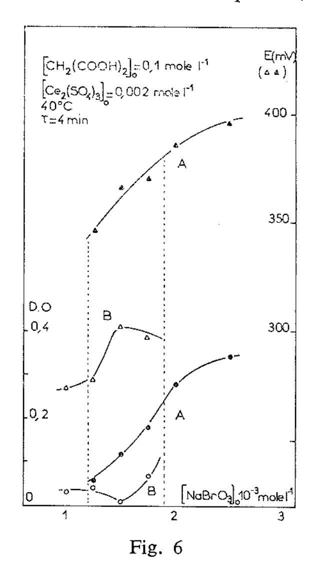


Fig. 6

elles peuvent se comprendre comme étant la transition périodique entre deux régimes pseudo-stationnaires [7]. Les oscillations des types 5 *d* (▲) et 5 *e* (●) sont des oscillations composites dont une explication formelle a été proposée par J. Boissonade [8]. Il n'existe pas de limites franches entre ces divers types d'oscillogrammes et des intermédiaires peuvent être observés, ce qui rend difficile le choix du nombre de classes; mais, cependant, malgré la différence d'échelle, on ne peut pas confondre les oscillogrammes 5 *a*, 5 *b*, 5 *c*, comme le montre leur normalisation en période et en amplitude (*fig.* 5 *f*).

TABLEAU

Composition de la solution	Forme de l'oscillation	Agitation (tr/min)	Période (s)	
			Azote	Oxygène
Fig. 4 : 0,25; 3,3; 31.......	○	150 → 1 600	Cte = 180	∞
Fig. 1 : 5; 0,1; 52.........	○	150 → 1 600	Cte = 6	Cte = 6
Fig. 3 : 1; 2; 5...........	△	150 → 600 → 1 600	60 → 200	70, 135, 100
Fig. 3 : 2; 0,1; 5..........	□	150 → 1 600	30 → 60	30 → 90
Fig. 3, 1 : 0,15; 0,1; 5.....	zone hachurée	150 → 400 → 1 600	∞	∞ → 200 → 100

Les suites de 3 nombres de la première colonne représentent les concentrations : $[NaBrO_3]_0$, $[Ce_2(SO_4)_3]_0$, $[CH_2(COOH)_2]_0 . 10^2$.

La période des oscillations est très variable, mais peut présenter des régularités dans son évolution en fonction des contraintes. Souvent, comme sur les figures 1 et 4, on constate que la période décroît lorsque les concentrations en acide malonique et bromate de sodium augmentent, et croît avec la concentration en sulfate de cérium. On observe souvent des

relations linéaires entre le logarithme de la période et le logarithme de la concentration, mais leur signification est peu exploitable compte tenu du fait que la période n'est calculable qu'à partir d'ensembles d'équations différentielles non linéaires découlant d'un schéma réactionnel incomplètement connu ([9]).

ÉTATS STATIONNAIRES MULTIPLES. — Dans une zone du domaine des états stationnaires non oscillants, voisine de la partie hachurée des figures 1 et 3, existent deux états non oscillants différents pour une même valeur des contraintes. La figure 6 montre l'évolution du potentiel électrochimique E (▼, ▽) et de la densité optique D.O. (●, ○) à 365 nm en fonction de $[NaBrO_3]_0$, toutes les autres contraintes étant fixées aux valeurs portées sur la figure. Si nous faisons décroître $[NaBrO_3]_0$ de $2{,}5.10^{-3}$ mole.l^{-1} par étapes, le système suit les courbes d'état A jusqu'à $[NaBrO_3]_0 = 1{,}25.10^{-3}$ mole.l^{-1}. Entre $[NaBrO_3]_0 = 1{,}25.10^{-3}$ mole.l^{-1} et 1.10^{-3} mole.l^{-1} une discontinuité apparaît dans la valeur des réponses (surtout du potentiel E). Si nous inversons alors le sens de l'évolution de $[NaBrO_3]_0$ passant ainsi de 1.10^{-3} mole.l^{-1} à $2{,}5.10^{-3}$ mole.l^{-1} le système suit alors les courbes d'état B jusqu'à la valeur $[NaBrO_3]_0 = 1{,}75.10^{-3}$ mole.l^{-1}. Entre $[NaBrO_3]_0 = 1{,}75.10^{-3}$ mole.l^{-1} et 2.10^{-3} mole.l^{-1} il apparaît à nouveau une discontinuité des réponses et le système retourne sur l'état A. La variation de la réponse en fonctionde la contrainte $[NaBrO_3]_0$ n'est pas renversable dans cette région, mais présente une hystérèse. Pour

$$[NaBrO_3]_0 = 1{,}75.10^{-3}\ \text{mole.l}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [NaBrO_3]_0 = 1{,}5.10^{-3}\ \text{mole.l}^{-1}$$

il est possible de passer de l'état A à l'état B par une perturbation ([10]) de $[Br^-]$ de l'ordre de $5{,}4.10^{-7}$ mole.l^{-1}; le système peut alors rester indéfiniment sur cet état B, mais une perturbation de cet état B par $[Ce^{4+}]$ de l'ordre de 8.10^{-5} mole.l^{-1} ramène le système dans l'état A. Il existe donc bien deux états stationnaires stables pour un même jeu de contraintes et il est possible d'effectuer des transitions forcées ([10]) entre ces états par des perturbations dans l'espace des réponses. Ceci constitue le premier exemple de bistabilité dans la réaction de Belousov-Zhabotinskii que l'on rapprochera de celle déjà obtenue avec une autre réaction [([1]), ([10])] entre un état oscillant et un état non oscillant.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) B. P. BELOUSOV, *Sb. ref. Radiats Med. Moscow*, 1958, 1959, p. 145; A. M. ZHABOTINSKII, *Dokl. Akad. Nauk U.S.S.R.*, 157, 1964, p. 392.

([2]) A. PACAULT, P. DE KEPPER, P. HANUSSE et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

([3]) A. PACAULT, P. HANUSSE, P. DE KEPPER, C. VIDAL et J. BOISSONADE, *Fundamenta Scienciae*, n° 52, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1976.

([4]) A. M. ZHABOTINSKII, *Biological Biochemical Oscillators*, p. 89, B. CHANCE, E. PYE, A. GHOSH et B. HESS éd., Academic Press, New York, 1973.

([5]) G. J. KASPEREK et T. C. BRUICE, *Inorg. Chem.*, 10, 382, 1971.

([6]) R. M. NOYES, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 9, 1974.

([7]) U. F. FRANCK, *Biological and Biochemical Oscillators*, p. 7, B. CHANCE, E. PYE, A. GHOSH et B. HESS éd., Academic Press, New York, 1973.

([8]) J. BOISSONADE, *J. Chim. Phys.*, 73, 1976, p. 540.

([9]) D. EDELSON, R. J. FIELD et R. M. NOYES, *Int. J. of Chem. Kin.*, 7, 1975, p. 417.

([10]) P. DE KEPPER, A. PACAULT et A. ROSSI, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 199.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Hydrolyse alcaline des diacétates de diols : Influence de l'écartement des fonctions sur les constantes de vitesse. Comparaison de deux méthodes de calcul des constantes de vitesse d'un système de deux réactions compétitives consécutives du second ordre.* Note (*) de MM. **Jacques Rofger** et **Michel Derbesy**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux méthodes de calcul des constantes de vitesse sont comparées : l'une directe à partir de la variation de concentration de soude en fonction du temps, l'autre, qui nécessite parallèlement le calcul du rapport des constantes, donne des résultats d'une meilleure précision.

Les constantes de vitesse de l'hydrolyse alcaline en milieu aqueux des diesters de formule $AcO-(CH_2)_n-OAc$, $n = 2$ à 5, diminuent lorsque n augmente. L'effet du groupement acétoxy est moins favorable, sauf pour $n = 2$, que celui du groupement hydroxy qui semble intervenir de façon intramoléculaire.

L'hydrolyse alcaline des diacétates de diols, résultant de l'action d'un monoacide sur un diol, constitue un système de deux réactions consécutives compétitives du second ordre se déroulant selon le schéma :

$$A+B \xrightarrow{K_1} C+D,$$

$$B+C \xrightarrow{K_2} E+D,$$

avec A, diacétate de diol; B, hydroxyde de sodium; C, monoacétate de diol; D, acétate de sodium.

L'évolution de la réaction est suivie en enregistrant, en fonction du temps, la conductivité du mélange réactionnel qui est proportionnelle, dans le cas étudié, à la concentration en ions hydroxy. De l'enregistrement obtenu nous déduisons la courbe $[B] = f(t)$. Pour atteindre les constantes de vitesse et les comparer deux possibilités sont offertes : calculer directement les constantes comme nous l'avons publié précédemment ([1]), ou utiliser la méthode, dont le principe a été établi par Villermaux et coll. ([2]), qui déterminent dans une première étape le rapport des constantes.

A. Méthode de calcul des constantes. — Les équations différentielles rendant compte de l'évolution des constituants au cours du temps sont :

(I) $$\frac{da}{dt} = -K_1\, ab\, C_{A_0},$$

(II) $$\frac{db}{dt} = -K_1\, ab\, C_{A_0} - K_2\, bc\, C_{A_0},$$

(III) $$\frac{dc}{dt} = +K_1\, ab\, C_{A_0} - K_2\, bc\, C_{A_0}$$

avec

$$a = \frac{C_A}{C_{A_0}}, \quad b = \frac{C_B}{C_{A_0}}, \quad c = \frac{C_C}{C_{A_0}}, \quad M = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}}, \quad r = \frac{K_2}{K_1}.$$

C_{I_0} et C_I étant les concentrations initiales et au temps t du constituant I.

Villermaux et coll. [2] ont montré qu'en combinant les équations (I) et (III) on obtenait une équation différentielle du premier ordre (IV) ayant pour solution l'équation (V)

(IV) $$\frac{dc}{da} = r\frac{c}{a} - 1$$

(V) $$c = \frac{a^r - a}{r-1}.$$

La courbe $c = f(a)$ passe par un optimum de coordonnées

$$a_s = \left(\frac{1}{r}\right)^{1/(r-1)}, \qquad c_s = \left(\frac{1}{r}\right)^{r/(r-1)} \quad \text{d'où } r = \frac{a_s}{c_s}.$$

Cette courbe est obtenue en faisant varier le rapport M au cours d'une série d'expériences, les concentrations initiales en soude sont voisines de 0,05 N et les valeurs de M sont comprises entre 0,55 et 5. La réaction est poursuivie jusqu'à la conversion totale de la soude, en fin de réaction les pourcentages en diol, mono et diacétate sont évalués directement par chromatographie en phase gazeuse (colonne « Porapak Q », 1 m de long). L'optimum de la courbe est déterminé avec une bonne précision, la valeur estimée à partir des coordonnées est toujours très voisine de celle trouvée en utilisant un programme de calcul utilisant la méthode des moindres carrés.

Le système d'équations différentielle (VI et VII) à résoudre, s'obtient en tenant compte du bilan matière ($c = b-(1/M)-2a+2$) et du fait que l'équation (III) est une combinaison linéaire de (II) et de (I).

(VI) $$\frac{db}{dt} = -K_1 C_{A_0} ab - r K_1 C_{A_0} b\left[b - \frac{1}{M} - 2(a-1)\right],$$

(VII) $$\frac{da}{dt} = -K_1 C_{A_0} ab.$$

Pour déterminer les constantes de vitesse nous pouvons utiliser comme précédemment le programme de calcul de Dye et Nicely [3] car nous devons résoudre le même système d'équations, après avoir remplacé K_2 par $r K_1$, nous n'optimisons donc plus qu'un seul paramètre.

B. Résultats et comparaison des deux méthodes de calcul. — Les résultats obtenus par cette méthode pour l'hydrolyse alcaline de diacétates en milieu aqueux à 25°C sont rassemblés dans le tableau I et comparés à ceux obtenus par la « méthode directe » (tableau II). Les conditions opératoires sont : $C_{B_0} = 0{,}05$; $0{,}5 < M < 1$.

On constate que la « méthode directe » permet de connaître K_1 et K_2 avec respectivement des écarts types moyens de 5 et 10 %, il s'ensuit que le rapport déduit de ces valeurs est entaché d'une erreur importante. Son utilisation est simple et rapide puisqu'il est nécessaire de connaître la variation de concentration que d'un seul produit. Notons que la précision est beaucoup plus grande lorsque K_2 et K_1 sont très différents (cas des diesters de diacides par exemple).

TABLEAU I

K ($l.mole^{-1}.s^{-1}$)	K_1	K_2	$r = K_2/K_1$
Diacétate de l'éthane diol.........	0,583 ± 0,023	0,255 ± 0,010	0,44 ± 0,01
Diacétate du propane diol 1-3.....	0,296 ± 0,010	0,176 ± 0,006	0,60 ± 0,02
Diacétate du butane diol 1-4......	0,225 ± 0,008	0,156 ± 0,006	0,69 ± 0,03
Diacétate du pentane diol 1-5.....	0,172 ± 0,007	0,121 ± 0,005	0,70 ± 0,02

TABLEAU II

K ($l.mole^{-1}.s^{-1}$)	K_1	K_2	$r = K_2/K_1$
Diacétate de l'éthane diol.........	0,619 ± 0,032	0,239 ± 0,026	0,39 ± 0,03
Diacétate du propane diol 1-3.....	0,303 ± 0,010	0,162 ± 0,009	0,54 ± 0,04
Diacétate du butane diol 1-4......	0,237 ± 0,009	0,138 ± 0,017	0,58 ± 0,09
Diacétate du pentane diol 1-5.....	0,175 ± 0,015	0,124 ± 0,014	0,71 ± 0,10

Par ailleurs les écarts types obtenus en utilisant la « méthode du rapport » sont en moyenne de 3 % sur r et de 5 % sur chacune des constantes de vitesse. Cette méthode est d'une mise en œuvre assez longue puisqu'il est nécessaire de connaître environ 15 points de la courbe $c = f(a)$. Elle s'adapte bien à notre cas où la détermination des pourcentages relatifs des produits par chromatographie est relativement aisée, par contre elle devient laborieuse voire impossible suivant la complexité du dosage des produits intermédiaires. Les trois paramètres sont connus avec une bonne précision et cette méthode est certainement l'une des plus précise, elle se révèle de ce fait comme étant un bon outil de recherche. La méthode directe en dépit de l'intérêt qu'elle présente, ne permet pas de déterminer, comme nous allons le voir, les constantes avec une précision suffisante.

C. INFLUENCE DE L'ÉCARTEMENT DES FONCTIONS. — On compare trois séries de constantes de vitesse, rassemblées dans le tableau III, correspondant respectivement aux esters linéaires $AcO\text{-}(CH_2)_{n-1}\text{-}CH_3$, aux monoacétates de diols $AcO\text{-}(CH_2)_{n-1}\text{-}CH_2OH$ et aux diacétates de diols $AcO\text{-}(CH_2)_n\text{-}OAc$.

Les diacétates de diols étant des composés bifonctionnels symétriques il est nécessaire de diviser la constante par deux, de façon à ne tenir compte que de l'influence d'une fonction.

TABLEAU III

n	K $l.mole^{-1}.s^{-1}$	K_2 $l.mole^{-1}.s^{-1}$	$K_1/2$ $l.mole^{-1}.s^{-1}$	$r = K_2/K_1$ $l.mole^{-1}.s^{-1}$
2	0,104 (4)	0,255	0,291	0,44
3	0,087 (4)	0,176	0,148	0,60
4	0,083 (4)	0,156	0,112	0,69
5	–	0,121	0,086	0,70

L'écartement des fonctions provoque une diminution des constantes de vitesse, mais il faut remarquer que dans tous les cas K_2 et $K_1/2$ sont supérieures à K, ce qui montre que les groupements hydroxy et acétoxy ont des effets favorables. Pour les comparer il est nécessaire de connaître r avec une bonne précision. En effet, si r est inférieur à 0,5 le groupement acétoxy est plus favorable que le groupement hydroxy; si r est supérieur

à 0,5 c'est l'inverse. En utilisant la « méthode directe » r n'est connu qu'avec une précision de 15 % ce qui est insuffisant, c'est pour cela qu'il est nécessaire d'utiliser les valeurs obtenues par la « méthode du rapport ».

Les effets inductifs donnés dans la littérature ([5]) sont $\sigma_I = 0,25$ et $\sigma_I = 0,39$ pour les groupements hydroxy et acétoxy, on devrait donc s'attendre à avoir $r < 0,5$, or cela n'est observé que pour $n = 2$. Pour les autres valeurs $r > 0,5$, le groupement hydroxy n'agit donc pas seulement par un effet inductif, et l'on peut envisager qu'il intervienne grâce à une assistance intramoléculaire comme cela a été proposé par certains auteurs [([6]) à ([8])]. Remarquons également que la décroissance de l'influence du groupement acétoxy est beaucoup plus importante que celle observée pour les esters linéaires. Dans le cas du groupement hydroxy le passage au diester 1-3 provoque également une diminution importante de la constante, mais l'écart devient par la suite plus faible, ce qui montre que l'éloignement n'est pas, dans ce cas, le facteur prépondérant.

D. CONCLUSION. — Pour étudier l'hydrolyse alcaline des diacétates de diols, nous avons comparé deux méthodes de calcul des constantes de vitesse : l'une directe et rapide, dont on peut envisager l'extension, mais qui ne donne pas de résultats assez précis pour faire une étude fine de l'influence de la structure du diol; l'autre permet d'atteindre les constantes avec bonne précision mais nécessite parallèlement la détermination du rapport des constantes.

Nous avons ainsi pu montrer que l'écartement des fonctions provoque une diminution des constantes. Les effets inductifs ne sont pas prépondérants puisque le groupement hydroxy est plus favorable, sauf pour $n = 2$, que le groupement acétoxy alors que les effets inductifs laissaient prévoir le contraire.

Il semble que le groupement hydroxy intervienne par une assistance ou une catalyse intramoléculaire, c'est là le côté primordial de cette étude, et nous devrons choisir par la suite des séries de produits et de solvants permettant de confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) J. ROTGER et M. DERBESY, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 753.
([2]) C. AUBRY, A. ZOULALIAN et J. VILLERMAUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2483.
([3]) J. L. DYE et V. A. NICELY, *J. Chem. Ed.*, 48, 1971, p. 443.
([4]) K. PAN, C. CHANG et H. HONG, *J. Chinese Chem. Soc.*, II, 9, 1962, p. 89.
([5]) A. J. GORDON et R. A. FORD, *The Chemist's Companion*, John Wiley and Sons, New York, 1972, p. 153.
([6]) Th. BRUICE et Th. H. FIFE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1973.
([7]) B. CAPON, S. MCDOWELL et W. RAFTERY, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1973, p. 1118.
([8]) S. M. KUPCHAN, P. SLADE et R. J. YOUNG, *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 22.

École Supérieure de Chimie de Marseille,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Calorimétrie de réaction entre solides, application à la détermination des enthalpies partielles de mélange du cuivre dans le sulfure cuivreux non stœchiométrique.* Note (*) de M[lle] **Rose Peronne**, MM. **Jacques Houriez**, **Benoit Cristol** et **Daniel Balesdent**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous proposons une méthode originale de détermination des enthalpies partielles de mélange des constituants des sulfures non stœchiométriques qui consiste à faire tomber dans un calorimètre, contenant un échantillon de sulfure, des petits morceaux de métal. Dans le cas du sulfure de cuivre, on assiste successivement à l'échauffement du cuivre, puis à sa dissolution rapide dans le sulfure, ce qui conduit à l'enthalpie de mélange avec étalonnage interne.

La thermodynamique chimique phénoménologique, appliquée aux composés non stœchiométriques, permet de traiter ceux-ci comme des solutions puisque les états qui les caractérisent sont définis, à température et pression fixées, par les quantités variables des constituants.

La variation de la valeur d'une grandeur relative à un constituant, lors du passage de ce dernier depuis l'état pur jusqu'à l'état combiné dans le composé non stœchiométrique, sera désigné comme une grandeur de mélange du constituant, par analogie avec la terminologie utilisée pour le traitement des solutions, bien que l'on ait plutôt affaire, ici, à une réaction chimique, apparentée cependant à une dissolution puisqu'elle a lieu en phase unique.

L'enthalpie partielle de mélange d'un constituant d'une solution binaire peut se mesurer directement en évaluant l'effet thermique produit par l'introduction progressive d'un constituant dans un calorimètre contenant la solution à étudier; ce principe est utilisé assez couramment pour déterminer l'enthalpie partielle de mélange de l'oxygène dans un oxyde non stœchiométrique, grâce à une introduction d'une petite quantité d'oxygène dans une cellule calorimétrique contenant l'oxyde à étudier [([1]), ([2])]. La transposition de cette détermination au cas des sulfures est difficile, car une introduction de soufre dans une cellule calorimétrique contenant un sulfure conduit à un dépôt de soufre dans les parties froides du tube d'expérience et ne permet pas de connaître la quantité de soufre qui a réagi.

En revanche, la méthode inverse qui consiste à introduire un petit morceau de métal au contact d'un échantillon de sulfure, situé dans un calorimètre, a permis d'obtenir des résultats positifs. Ceci peut paraître surprenant car la bonne marche de l'opération nécessite une réaction rapide en phase solide.

Nous avons réalisé ainsi la réaction du cuivre solide sur son sulfure non stœchiométrique entre 500 et 650°C, domaine de température pour lequel le rapport y du nombre d'atomes de cuivre à celui de soufre dans le sulfure Cu_yS, en phase unique, peut varier de 1,73 à 2 ([3]).

L'expérimentation est menée dans un microcalorimètre de type « Calvet », modèle haute température à double introduction, comparable à celui décrit par Mercier ([4]); cet introducteur, situé au-dessus des cellules consiste en un cylindre équipé d'un piston comprenant un trou de 6 mm de diamètre qui reçoit le morceau de cuivre à introduire et qui sert également de sas; le tube de réaction contenant l'échantillon, comme le sas, peut être mis en relation avec une station de vide ou une réserve d'argon purifié.

La mise en communication du sas avec les tubes de réaction permet la chute des morceaux de cuivre sur l'échantillon placé dans la cellule calorimétrique.

Le signal électrique, issu des piles fluxmétriques, est repris par un amplificateur qui alimente, d'une part un enregistreur donnant ainsi 3 mW pour sa pleine échelle et, d'autre part, un intégrateur donnant 8 400 unités par calorie.

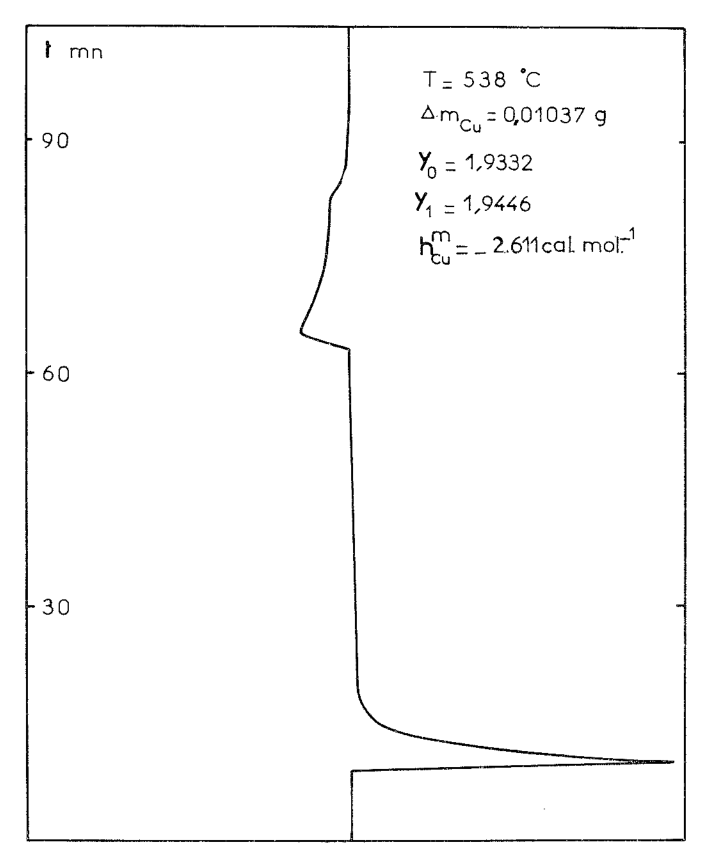


Fig. 1. — Enregistrement du flux thermique en fonction du temps.

Les températures sont mesurées au moyen d'un couple platine-platine rhodié.

Le sulfure est préparé par action directe de soufre bidistillé sur du cuivre désoxygéné en feuille à 99,99 %, à 420°C, en tube scellé sous vide. L'échantillon a la forme d'un cône, fermé à l'extrémité étroite, et pèse environ 2 g. La composition initiale, choisie pour l'échantillon, dépend de la température de l'expérience, de telle manière que la pression de soufre au-dessus du composé reste inférieure à 0,05 Torr; elle peut correspondre par exemple à un sulfure de formule $Cu_{1,85}S$ vers 500°C ([3]).

Le cuivre destiné à être introduit sur le sulfure est découpé en morceaux de 10 à 20 mg dans les mêmes feuilles que celles utilisées pour préparer le sulfure.

L'expérience a lieu en introduisant successivement les petits morceaux de cuivre sur l'échantillon de sulfure jusqu'à ce que la composition de ce dernier atteigne sa valeur limite correspondant à l'équilibre du sulfure avec le cuivre.

Après une introduction, on observe généralement un effet thermique comprenant deux parties distinctes, comme le montre un exemple d'enregistrement du flux thermique en fonction du temps donné sur la figure 1.

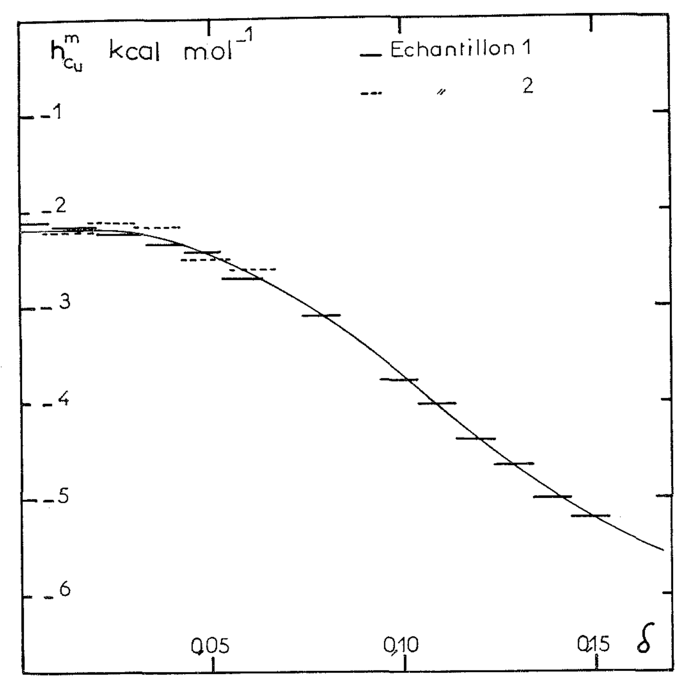


Fig. 2. — Enthalpies partielles de mélange du cuivre en fonction de l'écart à la stœchiométrie dans $Cu_{2-\delta}S$.

La première correspond à l'échauffement du cuivre, de la température du sas à celle du calorimètre. La deuxième, correspondant à un effet thermique opposé qui dure environ 30 mn, se termine brutalement; le retour à la ligne de base provient uniquement de la constante de temps de l'appareil. Il semble que l'on observe ainsi la cinétique de réaction du cuivre ajouté, accompagnée d'une homogénéisation quasiment simultanée. Ce phénomène est, sans doute, lié à la valeur élevée du coefficient de diffusion du cuivre dans son sulfure ([5]). L'effet thermique du à l'échauffement du cuivre, dès sa chute, sert d'étalonnage interne au phénomène de réaction. Lorsque les deux effets ne sont pas séparés, l'étalonnage est réalisé toujours par chute de cuivre, mais sur l'échantillon qui a atteint, par additions successives, la saturation en cuivre; des expériences préalables ont montré que, dans ces conditions, un échantillon ne réagit plus sur le sulfure.

La base de l'étalonnage est l'enthalpie d'échauffement du morceau de cuivre depuis la température du sas jusqu'à la température du sulfure, évaluée à l'aide des valeurs enthalpiques du cuivre, issues de la compilation de Hultgren ([6]).

La figure 2 donne une représentation graphique des valeurs, à 538°C, des enthalpies partielles de mélange du cuivre, h_{Cu}^{m}, en fonction de l'écart à la stœchiométrie $\delta = 2-y$. On voit que cette valeur varie très foıtement avec la composition puisqu'elle passe de la valeur $-2\,124$ Cal.mol^{-1} pour $Cu_{1,9991}S$ (correspondant au composé saturé en cuivre à 538°C) à $-5\,193$ Cal.mol^{-1} pour $Cu_{1,85}S$.

Les variations de h_{Cu}^{m} avec la température sont considérables et une étude systématique est en cours.

Ces valeurs peuvent conduire, par intégration de la relation de Gibbs-Duhem, appliquée aux enthalpies, à l'enthalpie partielle de mélange du soufre à une constante près, ainsi qu'à l'enthalpie de formation du sulfure, en fonction de sa stœchiométrie, à la même constante près.

En conclusion, la méthode directe proposée pour la mesure des enthalpies partielles de mélange des constituants des sulfures non stœchiométriques a donné des résultats très valables dans le cas du sulfure cuivreux; elle est susceptible d'application à la formation de nombreux autres sulfures.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) P. Gerdanian et M. Dode, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1010-1017.

(2) P. Gerdanian et M. Dode, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 796.

(3) J. Rilling, D. Balesdent et R. Peronne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1728-1731.

(4) J. Mercier, *Third International Conference on Chemical Thermodynamics*, Vienne, septembre 1973, VIII, p. 18-19.

(5) J. Bartkowiez, E. Fryte et S. Mrowec, *Bull. Acad. Sc. Pol.*, 16, 1968, p. 263-268.

(6) R. Hultgren, R. L. Orr, Ph. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamics Properties of Metals and Alloys*, J. Wiley and Sons, New York, 1963, et supplément 1966.

Laboratoire de Thermodynamique chimique
et appliquée,
École nationale supérieure des Industries chimiques,
Institut national polytechnique de Lorraine,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'évolution continue de la symétrie du tenseur de dilatation thermique des structures tridimensionnelles en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Dominique Weigel**, **Pierre Garnier** et **Jean-Francois Bérar**, présentée par M. Paul Laffitte.

Après avoir défini un indice d'asphérisme du tenseur de dilatation thermique on énonce une loi sur l'évolution continue de la symétrie de ce tenseur, en fonction de la température, pour les structures tridimensionnelles ne présentant pas de transitions de phase.

Nous rappellons d'abord l'existence de trois classes de symétrie pour les tenseurs de rang 2 :

— *La classe générale* caractérisée par l'absence d'axes de rotation d'ordre supérieur à 2 : molécules toupies asymétriques et cristaux tricliniques, monocliniques et orthorhombiques;

— *La classe de révolution* caractérisée par la présence d'un seul axe de rotation d'ordre supérieur à 2 : molécules toupies symétriques et cristaux quadratiques, rhomboédriques et hexagonaux;

— *La classe sphérique* caractérisée par la présence de plusieurs axes d'ordre supérieur à 2 : molécules toupies sphériques et cristaux cubiques.

Prenons l'exemple du tenseur de dilatation thermique ([1]) défini par ses trois coefficients principaux α_1, α_2 et α_3 et représentons-le dans un espace vectoriel pointé à trois dimensions, rapporté à une base orthonormée (0, *i*, *j*, *k*) par le point D de coordonnées relatives :

$$x = \frac{\alpha_1}{\alpha_v}, \qquad y = \frac{\alpha_2}{\alpha_v}, \qquad z = \frac{\alpha_3}{\alpha_v},$$

où $\alpha_v = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ est le coefficient de dilatation volumique.

Or la relation $x+y+z = 1$ liant les trois coordonnées du point D, celui-ci est situé dans le plan *ijk* hachuré sur la figure 1.

Il suffit donc, pour représenter le tenseur, d'un espace à deux dimensions supporté par le triangle équilatéral *ijk* de côté $\sqrt{2}$.

On vérifie immédiatement que les distances du point D aux trois côtés du triangle *ijk* sont égales respectivement à

$$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\,\frac{\alpha_3}{\alpha_v}; \quad \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\,\frac{\alpha_1}{\alpha_v}; \quad \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\,\frac{\alpha_2}{\alpha_v}.$$

Utilisons alors un triangle équilatéral 1, 2, 3 homothétique du précédent dans le rapport $\sqrt{2}/\sqrt{3}$, dont la hauteur est égale à l'unité, pour définir un vecteur **CD**, indice bidimensionnel, représentant la symétrie du tenseur de dilatation thermique (cf. *fig.* 2). C'est le centre de gravité du triangle et D le point dont les distances

aux trois côtés de ce triangle sont respectivement égales à α_1/α_v; α_2/α_v; α_3/α_v. Le point C représente évidemment la classe sphérique, c'est-à-dire la symétrie du tenseur des cristaux cubiques. *La norme* $\|$ **CD** $\|$ de l'indice vectoriel **CD** représente ainsi, par une grandeur scalaire, l'écart au « sphérisme » pour le tenseur et nous l'appellons désormais *indice d'asphérisme.*

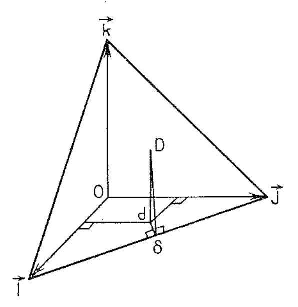


Fig. 1. — Représentation du tenseur de dilatation thermique à l'aide du point D :
$d\text{D} = \alpha_3/\alpha_v$; $d\,\delta = \alpha_3/\sqrt{2}\,\alpha_v$; $\text{D}\,\delta = \sqrt{3}\,\alpha_3/\sqrt{2}\,\alpha_v$.

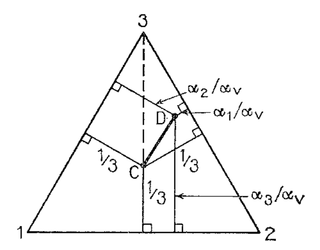


Fig. 2. — Triangle équilatéral 1, 2, 3 : CD est l'indice bidimensionnel d'écart à la symétrie sphérique pour le tenseur de dilatation thermique.

Nous proposons maintenant la loi suivante :

Loi d'évolution continue de la symétrie du tenseur de dilatation thermique. — L'indice d'asphérisme diminue lorsque la température augmente pour les structures tridimensionnelles ne présentant pas de transitions de phase.

Nous publierons très prochainement les résultats de l'analyse de données précises concernant le tenseur de dilatation thermique, à diverses températures, pour 40 structures cristallines et montrerons ainsi que cette loi est très générale. Contentons-nous de présenter ici deux exemples.

La dilatation thermique de la cémentite, Fe_3C, orthorhombique a été étudiée par Gachon et Schmitt [2]. Ces auteurs utilisent un polynôme du deuxième degré en t pour exprimer les valeurs des paramètres a b et c entre -195 et 470°C; ils obtiennent donc des expressions linéaires [7] pour α_1, α_2 et α_3 :

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 &= 4{,}11\,10^{-6}+24{,}2\,10^{-9}\,t\ (^\circ\text{C})\\ \alpha_2 &= 0{,}98\,10^{-6}+30{,}6\,10^{-9}\,t\ (^\circ\text{C})\\ \alpha_3 &= 13{,}5\,10^{-6}+\ 4{,}2\,10^{-9}\,t\ (^\circ\text{C})\end{aligned}\right\}\ \text{degré}^{-1}.$$

Le lieu géométrique du point D sur le triangle 1, 2, 3 est porté par la droite

$$Y = 0{,}224\,X - 0{,}080.$$

On observe que la distance CD diminue régulièrement lorsque la température augmente (cf. *fig.* 3 *a*).

Cet exemple illustre donc fort bien la loi d'évolution continue de la symétrie du tenseur et on note d'ailleurs que cette droite passe presque par le point C ($Y = 0 \rightarrow X = 0{,}328$, proche de 0,333).

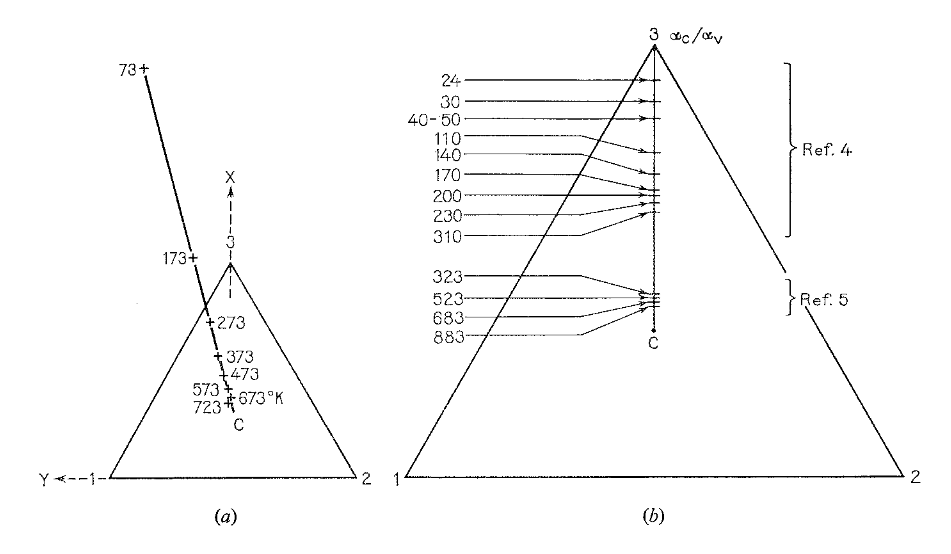


Fig. 3. — Évolution du point figuratif D en fonction de la température (K) : (*a*) Fe_3C; (*b*) MgF_2.

La dilatation thermique du fluorure de magnésium, MgF_2, dont la structure est du type rutile, a été étudiée par Browder ([4]) entre 16 et 310 K et par Krishna et coll ([5]) entre 323 et 883 K.

Puisqu'il s'agit d'une structure quadratique ($\alpha_1 = \alpha_2$) le point D est situé sur la hauteur du triangle équilatéral et se rapproche du point C lorsque la température augmente, comme le prévoit la loi (cf. *fig.* 3 *b*).

Pour conclure, on peut vulgariser cette loi sous la forme suivante : si l'évolution de la symétrie du tenseur de dilatation thermique n'était pas brisée ([6]) par la fusion ou par une transition de phase, la dilatation deviendrait isotrope au terme d'une évolution continue, sous l'effet de l'agitation thermique croîssante.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) J. F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*, Dunod, Paris, 1961, chap. 6.
(2) J. C. Gachon et B. Schmitt, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 428.
(3) E. J. Fasiska et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 463.
(4) J. S. Browder, *J. Phys. and Chem. Solids*, 36, n° 3, 1975, p. 193.

(5) K. V. Krishna Rao, S. V. Negender Naidu et P. L. N. Setty, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 528.

(6) N. Boccara, *Symétries brisées*, Hermann, Paris, 1976.

(7) L'anisotropie très marquée du tenseur de dilatation thermique de la cémentite à 273 K s'explique facilement d'après sa structure (3) : parallèlement au plan *ab* ($a = 4{,}519\,8$ Å et $b = 5{,}084\,5$ Å) on a une succession continue des liaisons Fe—C les plus rigides

... Fe—C—Fe—C—Fe—C—Fe—C—Fe ...

Au contraire, parallèlement à l'axe *c* ($c = 6{,}738\,4$ Å) on a une succession continue de ces liaisons rigides et des liaisons métalliques plus souples (Fe—Fe) qui assurent néanmoins la tridimensionnalité de la structure suivant le schéma :

... Fe—C—Fe—Fe—C—Fe—Fe—C—Fe—Fe—C ...

On observe alors une forte dilatation $\alpha_c = 13{,}5\ 10^{-6}\,K^{-1}$, très proche de celle du fer métallique ($11{,}7\ 10^{-6}\,K^{-1}$) et nettement supérieure à $\alpha_a = 4{,}11\ 10^{-6}\,K^{-1}$ et $\alpha_b = 0{,}98\ 10^{-6}\,K^{-1}$.

Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 456,
Laboratoire de Chimie Physique du Solide,
École centrale,
Grande Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

PHYSICOCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Structure et stabilité des complexes de type « chloroforme-pyridines »*. Note (*) de MM. **Bernard Castagna**, **Jean-Claude Chantreau**, M[me] **Claudine Geron** et M. **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une étude diélectrique des systèmes « haloformes-donneurs π (benzène et dérivés méthylés) » permet de vérifier que dans le cas du chloroforme, différent en cela du bromoforme et de l'iodoforme, la liaison hydrogène est le mode unique d'interaction. Les complexes 1 : 1, par liaison hydrogène du type « chloroforme-pyridine(s) » présentent deux sortes de structures, suivant les deux sites donneurs (*n* et π) des pyridines.

Lors de l'étude structurale de la liaison hydrogène (1) menée sur le pyrrole face à diverses bases organiques, il a été mis en évidence, lorsque les bases considérées étaient des pyridines, l'existence simultanée de deux types de structures de complexes par liaison hydrogène;

TABLEAU 1

Systèmes CHX_3 (A)-*benzène ou triméthyl*-1.3.5 *benzène*-(B).
Polarisations molaires P ($cm^3.mol^{-1}$), *constantes de stabilité* K ($l.mol^{-1}$),
moments dipolaires μ *et incréments de moments* Δμ (*) (Debye); *température* : (25,0 ± 0,1°C).

	Polarisation du soluté A	Chloroforme (A)	Bromoforme (A)	Iodoforme (A)	Base (B)
Études des mélanges binaires........	P_{exp}	53,5 ± 0,5	56,1 ± 0,5	–	Benzène (solvant)
	P_{calc}	48,2 ± 0,5	49,4 ± 0,5	–	
	P_{exp}	57,0 ± 0,6	57,9 ± 0,6	66,7 ± 0,7	Triméthyl-1.3.5 Benzène (solvant)
	P_{calc}	48,8 ± 0,5	49,4 ± 0,5	59,1 ± 0,6	
Étude des mélanges ternaires (solvant cyclohexane)....	μ_{AB}	1,25 ± 0,02	1,13 ± 0,02	–	Benzène (soluté)
	$\Delta\mu_1$	0,10	0,16	–	
	$\Delta\mu_2$	1,0	1,0	–	
	K_{AB}	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,9 ± 0,3	Triméthyl-1.3.5 Benzène (soluté)
	μ_{AB}	1,32 ± 0,03	1,15 ± 0,06	0,98 ± 0,05	
	$\Delta\mu_1$	0,16	0,18	0,25	
	$\Delta\mu_2$	1,1	1,0	0,95	

$\Delta\mu_1$ représente la valeur de Δμ suivant la liaison C—H.
$\Delta\mu_2$ représente la valeur de Δμ suivant la liaison C—X.
L'indice AB caractérise les données relatives aux complexes AB.
(*) Rappel : Δμ est défini comme $|\vec{\mu}_{AB} - (\vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B)|$ [*cf.* (4)].

un premier type tel que la liaison N—H se place suivant l'axe de l'orbitale occupée par la paire libre d'électrons *n* de l'azote des pyridines et, concurremment, une seconde complexation se manifestant au niveau de leur site π.

Toutefois, la présence du système π du pyrrole ne permet pas d'écarter l'hypothèse d'une interaction pyrrole-pyridine de type π-π, éventuellement stabilisée par interaction dipolaire. Dans ce cas, notre proposition d'existence compétitive de deux structures de complexes *n* et π perdrait toute généralité. Nous avons alors jugé nécessaire d'étudier le comportement d'un autre donneur de proton, non doté d'un système π, non auto-associé, et doté d'une symétrie permettant d'écarter les problèmes liés aux rotations pos-

sibles au sein du complexe; nous avons donc choisi le chloroforme. Or, les composés CHX_3 (haloformes) peuvent eux-mêmes offrir deux sites de complexation possibles. En effet une étude générale entreprise dans notre laboratoire [([2]), ([3])] montre que ces composés sont susceptibles d'entrer en interaction avec les bases, soit par liaison hydrogène, soit par l'intermédiaire de l'atome d'halogène, cette dernière influence s'accroissant avec le numéro atomique de l'halogène. En ce qui concerne le système « chloroforme/triéthylamine » (base portant uniquement un site n sur l'azote) les interactions semblent être seulement dues à une liaison hydrogène ([4]); la « liaison halogène », si elle existe dans ce cas, peut être négligée. Une étude similaire entreprise alors sur les haloformes CHX_3 face à des bases (benzène et triméthyl-1.3.5 benzène) présentant uniquement un site π,

TABLEAU II

Systèmes ternaires $CHCl_3$ (A)-*pyridine(s)* (B)-*cyclohexane.*
Constantes de stabilité K ($l.mol^{-1}$), *moments dipolaires* μ *et incréments de moments* $\Delta\mu$ (Debye), *température* (25,0 ± 0,1°C).

Complexes	K_{AB}	μ_{AB}	Δ_μ complexe n	Δ_μ complexe π
$CHCl_3$/pyridine.................	2,2 ± 0,5	3,0 ± 0,1	−0,3	1,8
$CHCl_3$/méthyl-4 pyridine.........	2,5 ± 0,5	3,4 ± 0,1	−0,3	2,2
$CHCl_3$/diméthyl-2.6 pyridine.....	1,3 ± 0,4	2,9 ± 0,1	+0,1	1,8
$CHCl_3$/triméthyl-2.4.6 pyridine...	2,0 ± 0,5	3,1 ± 0,1	0	2

conduit dans le seul cas du chloroforme, à un résultat identique (liaison H seule présente) que nous présentons en premier lieu (*cf.* 1° ci-dessous). Ce double constat nous permet donc d'aborder (*cf.* 2° ci-dessous) l'étude des interactions du chloroforme avec la pyridine, base dotée de sites n et π, en ne considérant comme possible que l'existence de complexes (n et/ou π) formés exclusivement par liaison hydrogène.

Les méthodes diélectriques retenues pour cette étude ont été récemment rappelées ([4]). Nous ne donnons dans les tableaux que le résultat final des calculs effectués sur les données expérimentales. Une étude spectrométrique infrarouge est en cours ([3]).

RÉSULTATS. INTERPRÉTATION. — 1° *Étude préliminaire des systèmes haloforme (s)/benzène (et triméthyl-*1.3.5 *benzène)* (tableau I). — L'étude des systèmes binaires révèle une interaction moléculaire : la différence entre la polarisation expérimentale (P_{exp}) et celle calculée (P_{calc}) en tenant compte des interactions non spécifiques [*voir* ([4])] est significative. Mais les résultats des systèmes ternaires chloroforme/triméthyl-1.3.5 benzène/cyclohexane révèlent une variation apparente de la constante de stabilité K_{AB}, ainsi que celle de l'incrément de moment dipolaire $\Delta\mu_1$ qui paraissent augmenter avec le numéro atomique de l'halogène, alors que l'acidité de la liaison C—H concernée diminue corrélativement. Ce point confirmerait ([5]) dans le cas d'une base π suffisamment méthylée l'existence d'une interaction supplémentaire par l'halogène lorsque ce dernier est de numéro atomique assez élevé (Br, I). Mais, dans le cas du chloroforme, la valeur de $\Delta\mu_1$ (0,10 à 0,16 D) est compatible avec celle [0,1 D ([6])] trouvée sur les systèmes pyrrole/benzène(s) et celle de $\Delta\mu_2$ (1,1 D) est incompatible avec les résultats de l'étude des systèmes tétrachlorométhane/benzène(s), qui révèlent dans ce cas ([7]) des valeurs nulles de $\Delta\mu$. On peut donc conclure à la présence unique du mode d'interaction par liaison hydrogène entre le chloroforme et les bases dotées seulement d'un site donneur π.

2° *Etude des systèmes « chloroforme/pyridine(s) »* (tableau II). – Nous notons en premier lieu que les groupements méthyle placés en ortho sur ces pyridines réduisent la stabilité apparente des complexes formés.

Mais on constate surtout qu'il est impossible d'interpréter les résultats relatifs aux moments dipolaires en ne tenant compte que d'un seul type de complexes par liaison hydrogène, la plupart des valeurs de $\Delta\mu$ relatives à ce type de complexes étant dans un cas (n) négatives ou nulles, et dans l'autre cas (π) anormalement élevées.

Ainsi, les valeurs apparentes des moments de complexes observées conduisent à l'hypothèse d'existence simultanée des deux types d'interaction envisagés (formation de complexes n linéaires et de complexes π). Ce résultat permet donc d'affirmer que les conclusions semblables avancées par Castagna, Dumas et Gomel (1) dans le cas du donneur « pyrrole » présentent un caractère assez général et ne sont pas dues à un effet particulier lié à la présence d'un système π, simultanément sur les molécules de donneur et d'accepteur.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) B. Castagna, J. M. Dumas et M. Gomel, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 765.

(2) M. L. Kande, C. Geron et M. Gomel, *IIIrd International Symposium on Specific Interactions between Molecules or Ions*, Karpacz, Pologne, 20-24 septembre 1976, communication acceptée le 12 mai 1976.

(3) C. Geron, *Thèse* (en cours).

(4) J. C. Chantreau, C. Geron et M. Gomel, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976. p. 253.

(5) J. M. Dumas, C. Geron, H. Peurichard et M. Gomel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 720.

(6) B. Castagna, *Thèse d'État*, Poitiers, 1975.

(7) J. M. Dumas, *Thèse d'État*, Poitiers, 1975.

Université de Poitiers,
Faculté des Sciences,
Laboratoire
de Physicochimie des Diélectriques,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Isomorphisme de quelques solvates d'halogénures alcalino-terreux avec le méthanol.* Note (*) de M[mes] **Sabine Halut-Desportes** et **Michèle Philoche-Levisalles**, transmise par M. Paul Bastien.

L'étude structurale préliminaire sur monocristaux et poudres de quelques solvates d'halogénures de Ca^{II} et Mg^{II} avec le méthanol montre l'isomorphisme de ces composés.

Nous avons mis en évidence quelques composés de solvatation dont les formules ainsi que les caractéristiques cristallographiques élémentaires ont été déterminées : il s'agit des composés MX_2, 6 CH_3OH avec M = Mg^{II} ou Ca^{II}, X = Cl, Br ou I.

Les produits de départ très hygroscopiques sont préalablement desséchés et les manipulations sont effectuées à l'intérieur d'une boîte à gants hermétique et anhydre.

TABLEAU I

Composé MX_2, 6 CH_3OH	Formule par dosage	Groupe spatial et loi de présence	Paramètres de maille (Å) (paramètres affinés)	Z nombre de groupements formulaires par maille	Densité théorique expéri-mentale
$CaBr_2$, 6 CH_3OH.	$n=6\pm0{,}15$	P 3 ou P $\bar{3}$	$a=b=8{,}35\pm0{,}01$ (8,34) $c=7{,}09\pm0{,}01$ (7,10)	1	1,54 $1{,}50\pm0{,}02$
CaI_2, 6 CH_3OH...	$n=6\pm0{,}03$	P 3 ou P $\bar{3}$	$a=b=8{,}51\pm0{,}01$ $c=7{,}25\pm0{,}01$	1	1,77 $1{,}77\pm0{,}01$
MgI_2, 6 CH_3OH..	$n=6\pm0{,}1$	P 3 ou P $\bar{3}$	$a=b=8{,}28\pm0{,}01$ (8,27) $c=7{,}23\pm0{,}01$ (7,18)	1	1,82 $1{,}77\pm0{,}05$
$MgCl_2$, 6 CH_3OH.	$n=6\pm0{,}04$	R 3 ou R $\bar{3}$ $\bar{h}+k+l=3n$	$a=b=7{,}76\pm0{,}01$ (7,77) $c=22{,}40\pm0{,}03$ (22,44)	3	1,225 $1{,}215\pm0{,}01$
$MgBr_2$, 6 CH_3OH.	$n=6\pm0{,}2$	R 3 ou R $\bar{3}$ $\bar{h}+k+l=3n$	$a=b=7{,}95\pm0{,}01$ (7,95) $c=22{,}31\pm0{,}03$ (22,36)	3	1,53 $1{,}51\pm0{,}02$

Les solvates sont obtenus par évaporation lente de solutions presque saturées d'halogénures métalliques dans le méthanol à température ambiante. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles ($CaBr_2$, 6 CH_3OH et CaI_2, 6 CH_3OH) ou de plaquettes hexagonales, transparentes et incolores pour les chlorures et les bromures, légèrement jaunes pour les iodures.

Les formules des composés ont été déterminées par dosage gravimétrique des halogénures en précipitant l'halogénure d'argent et par dosage volumétrique des métaux à l'aide de l'EDTA. Les densités ont été mesurées soit par flottaison soit par pastillage des poudres. Les résultats obtenus pour cinq composés sont regroupés dans le tableau I.

L'étude par diffraction des rayons X sur les monocristaux et sur les poudres a été entreprise afin de caractériser et de comparer ces différents composés du même type avant d'entreprendre la détermination des structures.

Pour l'étude des monocristaux, un échantillon enrobé d'huile de nujol est coincé dans un tube capillaire en verre de Lindemann scellé ensuite aux extrémités. Les enregistrements des diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession, effectués avec la radiation Cu (K_{α}), ont permis de déterminer les paramètres de la maille élémentaire. Les cristaux présentent tous la symétrie trigonale et les paramètres des mailles hexagonales sont donnés dans le tableau I. Un travail antérieur sur $MgBr_2$, 6 CH_3OH n'avait pas

TABLEAU II

$CaBr_2$, 6 CH_3OH			MgI_2, 6 CH_3OH			$MgCl_2$, 6 CH_3OH			$MgBr_2$, 6 CH_3OH		
$h\ k\ l$	d_{hkl} (Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{hkl} (Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{hkl} (Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{hkl} (Å)	I/I_0
1 0 0	7,14	7	1 0 0	7,14	9	0 0 3	7,50	20	0 0 3	7,50	25
1 0 1	5,09	67	1 0 1	5,08	33	1 0 1	6,48	100	1 0 1	6,60	31
1 1 0	4,17	100	1 1 0	4,14	100	–	–	–	$1\ \bar{1}\ 2$	5,90	21
0 0 2	3,60	58	1 1 1	3,58	46	1 0 4	4,32	14	1 0 4	4,35	44
1 0 2	3,23	47	1 0 2	3,208	37	1 1 0	3,89	35	1 1 0	3,98	100
2 0 1	3,18	10	2 1 0	2,707	26	0 0 6	3,74	11	0 0 6	3,74	22
1 1 2	2,738	9	2 1 1	2,533	31	1 1 3	3,45	71	1 1 3	3,51	44
2 0 2	2,549	55	3 0 0	2,387	26	2 0 2	3,23	75	2 0 2	3,30	96
0 0 3	2,417	44	1 0 3	2,269	3	1 0 7	2,89	22	$2\ \bar{2}\ 4$	2,94	38
3 0 1	2,276	6	2 1 2	2,161	8	–	–	–	2 0 5	2,73	7
2 1 2	2,166	14	2 2 0	2,067	24	–	–	–	2 1 1	2,592	10
1 1 3	2,085	27	3 0 2	1,987	7	$2\ \bar{3}\ 2$	2,49	36	$2\ \bar{3}\ 2$	2,535	48
3 1 0	1,973	4	3 1 1	1,914	11	2 1 4	2,320	19	2 1 4	2,356	27
3 1 1	1,925	13	0 0 4	1,794	6	3 0 0	2,243	27	3 0 0	2,298	32
4 0 0	1,787	5	4 0 1	1,737	9	$2\ \bar{3}\ 5$	2,216	13	$2\ \bar{3}\ 5$	2,254	12
1 0 4	1,749	6	3 2 0	1,643	3	3 0 3	2,151	11	3 0 3	2,191	12
2 0 4	1,613	6	3 2 1	1,601	6	2 1 7	1,993	9	2 1 7	2,018	14
2 2 3	1,575	12	4 1 0	1,563	14	2 2 0	1,942	15	2 2 0	1,989	24
3 2 2	1,497	4	4 0 3	1,433	3	2 2 3	1,881	5	3 1 2	1,880	8
–	–	–	5 0 1	1,404	3	$3\ \bar{4}\ 4$	1,771	4	$3\ \bar{4}\ 4$	1,810	10
–	–	–	4 2 1	1,33	4	4 0 1	1,678	6	3 1 5	1,758	5
–	–	–	–	–	–	4 0 4	1,610	6	4 0 4	1,642	8
–	–	–	–	–	–	–	–	–	$4\ \bar{4}\ 5$	1,600	5
–	–	–	–	–	–	–	–	–	$3\ \bar{5}\ 2$	1,565	7
–	–	–	–	–	–	–	–	–	3 2 4	1,519	6
–	–	–	–	–	–	4 1 0	1,468	16	4 1 0	1,505	17
–	–	–	–	–	–	4 1 3	1,444	6	4 1 3	1,471	7

mis en évidence la symétrie ternaire ([1]). Les valeurs des densités calculées en tenant compte de la formule, du groupe d'espace et des dimensions de la maille, sont en bon accord avec la valeur des densités expérimentales (tableau I).

Pour l'étude des poudres, les enregistrements ont été effectués au moyen d'un diffractomètre à compteur avec la radiation CuK_{α}. Les cristaux sont réduits en poudre en présence de solution-mère pour éviter la perte d'alcool sous forme de vapeur et les porte-échantillons sont hermétiquement fermés pour protéger les produits de l'humidité. Les spectres de poudre des composés $MgCl_2$, 6 CH_3OH, $MgBr_2$, 6 CH_3OH, MgI_2, 6 CH_3OH et $CaBr_2$, 6 CH_3OH ont été obtenus d'après plusieurs enregistrements effectués à partir d'échantillons

préparés lors de cristallisations différentes. Il est en effet nécessaire, compte tenu de l'instabilité de ces composés, de s'assurer que les raies sont bien reproductibles en position et en intensité.

L'indiçage des spectres de poudres à l'aide des paramètres de maille déterminés sur monocristaux, puis l'affinement de ces paramètres ont été effectués sur « IBM 1130 » ([2]). Le tableau II regroupe les diagrammes de poudre indicés. Le diagramme de poudre de MgI_2, 6 CH_3OH a déjà été publié ([3]) mais le spectre n'avait pas été indicé.

L'ensemble des résultats met en évidence la grande similitude entre ces composés. Ce sont tous des solvates à six molécules de méthanol dont la maille cristalline appartient au système rhomboédrique. Ils se répartissent en deux groupes suivant le nombre de groupements formulaires par maille : d'une part les solvates de MgI_2, $CaBr_2$ et CaI_2, avec un seul groupement formulaire par maille et des paramètres identiques qui sont isomorphes, d'autre part, les solvates de $MgBr_2$ et $MgCl_2$ avec trois groupements formulaires par maille, également isomorphes comme le montrent les spectres de poudre ainsi que les caractéristiques cristallographiques des mailles.

Dans cette classification on peut inclure les solvates des métaux de transition $NiBr_2$, 6 CH_3OH ([4]) et $CoBr_2$, 6 CH_3OH ([5]).

Contrairement au chlorure de magnésium, le chlorure de calcium ne donne pas de composé avec six molécules de méthanol mais donne le solvate $CaCl_2$, 4 CH_3OH précédemment étudié ([6]).

L'étude structurale complète de deux solvates caractéristiques de chaque groupe : $CaBr_2$, 6 CH_3OH et $MgBr_2$, 6 CH_3OH est en cours actuellement.

(*) Séance du 19 juillet 1976.

([1]) H. Brusset, S. Halut-Desportes, C. Privat et M. Jouan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4794.

([2]) F. Madaule-Aubry, *Programme Indic Lipar sur IBM* 1130, Laboratoire de recherches de chimie systématique, 1966, Université Pierre-et-Marie-Curie.

([3]) Ya. Turova, E. P. Tureveskaya et A. V. Novoselova, *Z. Neorg. Khim.*, XVI-4, 1971, p. 906.

([4]) I. Bkouche-Waksman, *J. Inorg. and Nucl. Chem.* (sous presse, 1976).

([5]) I. Bkouche-Waksman, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1776.

([6]) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et M. Philoche-Levisalles, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 579.

Laboratoire de Recherches de Chimie systématique,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
8, *rue Cuvier,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la tri* μ-*oxo di* (α, β, γ, δ *tétraphénylniobioporphyrine*). Note (*) de MM. **Claude Lecomte**, **Jean Protas** et **Roger Guilard**, présentée par M. Jean Wyart.

Détermination par diffraction des rayons X de la structure de la tri μ-oxo di (α, β, γ, δ tétraphénylniobioporphyrine), 4 $C_2H_4Cl_2$. Système orthorhombique, groupe spatial P *c c n*, Z = 4 (dimères) $a = 23,43 \pm 0,02$ Å, $b = 11,60 \pm 0,01$ Å, $c = 31,81 \pm 0,03$ Å. Indice résiduel : R = 0,095 sur 1 555 réflexions. L'atome de niobium est heptacoordiné par trois atomes d'oxygènes formant trois ponts μ-oxo Nb—O—Nb et par les quatre atomes d'azote des cycles pyrroliques.

Dans une Note précédente [1], nous avons signalé l'action du pentachlorure de niobium V sur la tétraphénylporphyrine ($TPPH_2$), en solution dans le benzonitrile, qui conduit à un composé de formule brute $C_{88}H_{56}N_8Nb_2O_3$ ($[TPP\,Nb]_2O_3$). Par analogie avec le complexe μ-oxo de la tétraphénylporphyrine de fer III [2], les deux types (1) et (2) suivants de coordination sont possibles.

O=Nb—O—Nb=O

1

Nb—O—Nb (O, O)

2

Les méthodes spectroscopiques ne permettent pas de déterminer la coordination exacte du métal dans ce complexe et il nous est apparu indispensable de déterminer la structure de ce composé par diffraction des rayons X.

TABLEAU 1

Système cristallin : orthorhombique, groupe spatial P *c c n*; $a = 23,43 \pm 0,02$ Å, $b = 11,60 \pm 0,01$ Å, $c = 31,81 \pm 0,03$ Å, V = 8643 Å^3, $d_c = 1,27$, Z = 4 dimères.

Mode d'enregistrement des intensités diffractées : diffractomètre automatique « CAD 3 »; balayage θ, 2 θ; 4° < θ < 57°; rayonnement CuK_α;

Corrections apportées aux intensités : Lorentz et polarisation.

Méthode de résolution : multi-solution : programme Multan [3].

Affinement des paramètres structuraux : méthode des moindres carrés : programme ORXFLS3 [4].

R actuel = 0,095 sur 1 555 réflexions indépendantes telles que σ (I)/I < 0,20.

Les cristaux de $(TPP\,Nb)_2O_3$, 4 $C_2H_4Cl_2$ sont obtenus par recristallisation dans le dichloroéthane. Par suite de leur très rapide détérioration en l'absence de solvant, l'étude aux rayons X a été conduite sur un cristal maintenu dans un tube de Lindemann en présence de sa solution saturée. Le tableau I rassemble les caractéristiques cristallographiques et les techniques de calcul utilisées; le tableau II donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et des paramètres d'agitation thermique de chaque atome.

La structure trouvée est de type 2; l'axe binaire cristallographique est axe de symétrie moléculaire pour le dimère, l'oxygène O (1) se trouve sur cet axe. Chaque atome de niobium est heptacoordiné par les quatre atomes d'azote des cycles pyrroliques et les trois atomes d'oxygène μ-oxo. La coordination du niobium est du type 4+3, analogue à celle que

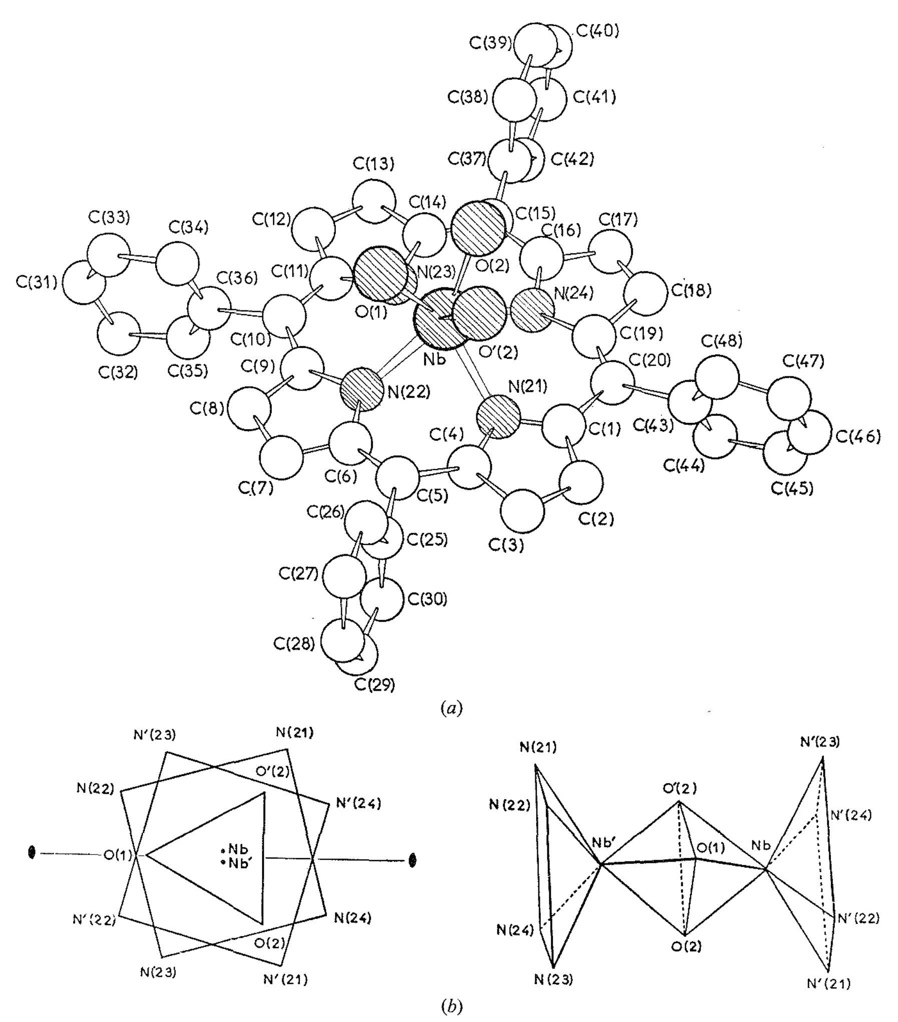
TABLEAU II

Coordonnées fractionnaires et écarts types ($\times 10^4$).
Facteurs d'agitation thermique isotrope et écarts types ($\times 10$).

	x	y	z	B (Å)^2
Nb	0,290 3 (1)	0,836 1 (2)	0,121 6 (1)	4,8 (1) (*)
N (21)	0,374 9 (9)	0,809 3 (19)	0,153 7 (7)	5,9 (6)
N (22)	0,349 0 (8)	0,850 5 (19)	0,067 0 (7)	5,3 (5)
N (23)	0,257 6 (9)	0,998 7 (20)	0,090 4 (7)	5,8 (6)
N (24)	0,283 4 (10)	0,954 9 (18)	0,176 2 (7)	6,0 (5)
C (1)	0,383 2 (12)	0,802 3 (25)	0,195 5 (10)	6,2 (8)
C (2)	0,432 2 (12)	0,732 5 (26)	0,205 8 (10)	6,6 (8)
C (3)	0,455 7 (12)	0,696 0 (26)	0,168 0 (10)	7,2 (8)
C (4)	0,418 8 (10)	0,743 5 (24)	0,134 4 (8)	4,8 (6)
C (5)	0,426 5 (12)	0,727 7 (25)	0,089 8 (9)	5,8 (7)
C (6)	0,395 6 (11)	0,778 1 (22)	0,059 3 (9)	4,8 (6)
C (7)	0,407 2 (12)	0,771 2 (25)	0,016 1 (9)	6,4 (7)
C (8)	0,364 9 (12)	0,839 7 (25)	−0,005 1 (9)	6,5 (7)
C (9)	0,331 2 (11)	0,885 0 (22)	0,029 2 (9)	5,0 (7)
C (10)	0,286 8 (13)	0,963 2 (24)	0,019 1 (9)	6,2 (7)
C (11)	0,254 1 (12)	1,017 7 (26)	0,048 7 (9)	5,5 (7)
C (12)	0,211 8 (13)	1,101 1 (24)	0,038 5 (9)	6,9 (7)
C (13)	0,187 0 (12)	1,133 8 (25)	0,076 3 (10)	7,2 (8)
C (14)	0,217 3 (13)	1,072 6 (24)	0,108 7 (9)	6,1 (7)
C (15)	0,207 4 (12)	1,076 6 (23)	0,151 0 (9)	5,5 (6)
C (16)	0,238 9 (12)	1,031 2 (24)	0,181 8 (9)	5,6 (7)
C (17)	0,234 2 (13)	1,054 6 (27)	0,226 8 (10)	7,9 (10)
C (18)	0,271 0 (12)	0,987 9 (27)	0,248 3 (10)	6,9 (8)
C (19)	0,306 9 (13)	0,930 4 (26)	0,215 6 (10)	6,9 (8)
C (20)	0,347 4 (13)	0,854 1 (28)	0,226 0 (10)	7,0 (8)
C (25)	0,478 6 (12)	0,651 1 (27)	0,078 5 (8)	5,9 (7)
C (26)	0,464 9 (14)	0,534 1 (31)	0,068 7 (11)	8,9 (9)
C (27)	0,512 1 (15)	0,472 3 (31)	0,054 9 (11)	10,0 (10)
C (28)	0,568 5 (15)	0,508 0 (32)	0,053 3 (10)	8,6 (9)
C (29)	0,578 6 (15)	0,620 1 (33)	0,061 6 (11)	9,7 (10)
C (30)	0,531 0 (14)	0,694 0 (28)	0,079 0 (10)	8,5 (9)
C (31)	0,254 4 (17)	1,046 6 (34)	−0,109 2 (11)	10,6 (10)
C (32)	0,298 5 (18)	1,115 1 (34)	−0,087 0 (14)	13,5 (12)
C (33)	0,229 9 (16)	0,951 2 (37)	−0,092 5 (13)	12,6 (12)
C (34)	0,239 3 (14)	0,919 4 (29)	−0,048 0 (11)	8,7 (9)
C (35)	0,302 1 (16)	1,079 3 (35)	−0,042 3 (14)	11,6 (11)
C (36)	0,276 4 (15)	0,993 5 (33)	−0,027 9 (11)	8,7 (9)
C (37)	0,154 8 (13)	1,147 6 (26)	0,162 9 (9)	7,1 (8)
C (38)	0,101 5 (16)	1,085 0 (30)	0,167 4 (11)	9,7 (10)
C (39)	0,056 2 (16)	1,154 0 (38)	0,181 3 (12)	11,0 (10)
C (40)	0,057 0 (15)	1,265 0 (32)	0,189 6 (10)	8,2 (9)
C (41)	0,100 5 (16)	1,326 0 (32)	0,181 1 (10)	9,9 (9)
C (42)	0,153 2 (15)	1,265 6 (33)	0,171 4 (11)	9,7 (9)
C (43)	0,365 7 (15)	0,823 9 (37)	0,274 3 (11)	9,6 (9)
C (44)	0,394 1 (16)	0,919 3 (34)	0,291 0 (14)	11,0 (10)
C (45)	0,409 6 (17)	0,899 6 (39)	0,334 9 (14)	12,2 (12)
C (46)	0,393 6 (15)	0,805 8 (35)	0,350 3 (11)	9,6 (10)
C (47)	0,362 3 (17)	0,721 8 (38)	0,338 2 (13)	12,2 (12)
C (48)	0,342 6 (17)	0,725 1 (39)	0,291 9 (15)	13,0 (13)
C (50)	0,463 6 (27)	0,040 2 (51)	0,084 2 (18)	21,6 (21)

	x	y	z	B (Å)²
C (51)	0,423 2 (23)	0,112 2 (48)	0,068 8 (18)	18,4 (19)
Cl (1)	0,432 1 (6)	0,183 8 (12)	0,026 5 (5)	15,4 (4)
Cl (2)	0,535 6 (7)	0,046 4 (13)	0,087 8 (5)	19,4 (5)
C (52)	0,096 6 (28)	0,070 0 (55)	0,297 4 (20)	20,8 (22)
C (53)	0,095 5 (28)	0,070 1 (58)	0,305 8 (20)	21,6 (23)
Cl (3)	0,155 8 (6)	0,249 4 (14)	0,313 8 (5)	18,5 (5)
Cl (4)	0,026 7 (7)	0,015 7 (14)	0,287 3 (5)	20,2 (4)
0 (1)	0,250 0 (0)	0,750 0 (0)	0,080 7 (11)	10,1 (9)
0 (2)	0,213 5 (13)	0,811 2 (28)	0,142 4 (10)	17,1 (11)

(*) Dans le cas de l'atome de niobium le facteur d'agitation est égal au B équivalent calculé à partir des valeurs des coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope.



(*a*) Projection du motif sur le plan *x*O*z*; (*b*) Polyèdre de coordination du niobium en projection sur le plan O (1) O (2) O′ (2) et sur le plan moyen défini par N (21) N (24) N′ (21) N′ (24).

nous avons trouvée dans l'oxyacétate de α, β, γ, δ niobiotétraphénylporphyrine ([1]). La symétrie C_s du polyèdre de coordination du niobium y est conservée; les plans moyens définis par les quatre atomes d'azote d'une part et les trois atomes d'oxygène d'autre part sont parallèles et la distance du niobium à ceux-ci est respectivement de 0,99 et 1,37 Å [1,00 et 1,35 Å dans le cas de ($TPPNbOCH_3COO$, CH_3COOH)]; les trois oxygènes des ponts μ-oxo forment un triangle équilatéral presque parfait et sont à égale distance de l'atome de niobium; les distances Nb—N sont égales aux erreurs près, contrairement à celles mesurées dans le complexe acétique. Le tableau III rassemble les distances et angles caractéristiques :

Tableau III

Distances (Å) et angles (°) interatomiques.

Nb—N (21)	= 2,25 (2)	Nb—N (23)	= 2,26 (2)
Nb—N (22)	= 2,22 (2)	Nb—N (24)	= 2,22 (2)
Nb—O (1)	= 1,89 (2)	Nb—O (2)	= 1,83 (3)
Nb—O′ (2)	= 1,94 (3)	Nb—Nb	= 2,751 (4)
O (1)—O (2)	= 2,25 (4)	O (2)—O′ (2)	= 2,22 (4)
O′ (2)—O (1)	= 2,25 (4)		

Nb— O(1)—Nb′	= 93,2 (5)	Nb—O (2)—Nb′	= 93,6 (1, 0)
N (21)—Nb—N (22)	= 79,5 (4)	N (21)—Nb—N (23)	= 127,8 (4)
N (22)—Nb—N (23)	= 78,5 (4)	N (22)—Nb—N (24)	= 127,6 (4)
N (23)—Nb—N (24)	= 78,6 (4)	N (24)—Nb—N (21)	= 79,0 (4)
O (1)—O (2)—O′ (2)	= 60,5 (1, 2)	O′ (2)—O (1)—O (2)	= 59,0 (1, 2)
O (1)—O′ (2)—O (2)	= 60,5 (1, 2)		

(*) Séance du 20 septembre 1976.

([1]) C. Lecomte, J. Protas, R. Guilard, B. Fliniaux et P. Fournari, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, p. 434-435.

([2]) A. B. Hoffmann, D. M. Collins, V. W. Day, E. B. Fleischer, T. S. Srivastava et J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3620-3626.

([3]) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta. Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.

([4]) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, *USAEC*, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

C. L. et J. P. :

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 162,
Université de Nancy I,
Faculté des Sciences,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

R. G. :

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C.N.R.S. n° 33,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Conformation moléculaire du maléate de timolol* ($C_{17}H_{28}N_4O_7S$). Note (*) de MM. **Alain Carpy**, **Jean-Claude Colleter**, **Michel Gadret**, **Michel Goursolle** et **Jean-Michel Léger**, présentée par M. Jean Wyart.

Système triclinique, groupe spatial P 1 avec

$a = 13{,}15\,(0)$ Å, $b = 9{,}79\,(6)$ Å, $c = 10{,}15\,(6)$ Å,
$\alpha = 62{,}37°$, $\beta = 104{,}59°$, $\gamma = 107{,}93°$; $Z = 2$.

Positions des atomes déterminées à partir de 2 601 réflexions.

Dans le cadre d'une étude générale, structure tridimensionnelle-activité pharmacodynamique, d'une famille de médicaments : les β-bloquants, la structure cristalline du maléate de timolol est reportée dans cette Note (*fig.* 1) ([1]).

Fig. 1. — Numérotation atomique.

ÉTUDE STRUCTURALE. — Le maléate de timolol cristallise dans le système triclinique; le groupe spatial retenu est P 1. Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 13{,}15\,(0)\,\text{Å}, \quad b = 9{,}79\,(6)\,\text{Å}, \quad c = 10{,}15\,(6)\,\text{Å},$$
$$\alpha = 62{,}37°, \quad \beta = 104{,}59°, \quad \gamma = 107{,}93°;$$
$$Z = 2\,(2 \text{ molécules indépendantes}).$$

Les intensités de 2 601 réflexions ont été collectées sur diffractomètre automatique à 3 cercles « Siemens ». La structure a été déterminée par les méthodes directes en utilisant le programme Multan ([2]). Une première synthèse de Fourier avec 400 facteurs de structure normalisés a montré la position d'une molécule de timolol et d'un ion maléate. Les phases données par la position de 29 atomes ont permis de préciser sur des sections de Fourier, les autres atomes de la maille.

A ce stade, un calcul de facteurs de structure donnait un facteur R = 0,40.

TABLEAU

Paramètres atomiques. Le chiffre 1 *ou* 2 *a été ajouté aux numéros des atomes pour indiquer leur appartenance soit à la molécule* I, *soit à la molécule* II

Atome	N°	x	y	z	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
O............	11	.385 14	.157 43	−.166 41	7.450	.011 11	.049 96	.020 47	−.033 37	−.007 00	.013 14
C............	21	.492 06	.148 57	−.102 32	8.694	.011 76	.049 79	.020 61	−.040 22	−.002 53	.013 56
C............	31	.531 08	.213 32	.013 15	12.468	.010 76	.062 43	.020 48	−.027 10	−.002 71	.011 92
N............	41	.461 82	.157 51	.120 96	5.375	.005 34	.026 92	.020 60	−.025 25	−.002 06	.005 60
C............	51	.347 63	.160 22	.049 53	6.499	.006 55	.054 62	.030 60	−.050 16	−.006 54	.010 85
C............	61	.316 38	.132 95	−.075 90	9.168	.010 28	.061 15	.031 92	−.057 30	−.010 44	.014 75
C............	71	.494 65	.174 88	.250 47	4.602	.006 31	.025 67	.022 81	−.028 76	.003 61	.001 37
N............	81	.427 24	.197 89	.315 06	10.187	.007 59	.054 58	.035 81	−.065 04	.000 72	.009 92
S............	91	.487 91	.205 19	.471 47	8.696	.008 46	.065 55	.038 67	−.078 08	.001 78	.010 87
N............	101	.605 50	.183 84	.461 94	7.555	.008 23	.034 79	.022 91	−.038 84	.001 06	.006 87
C............	111	.597 04	.165 84	.339 66	9.621	.008 22	.018 83	.018 79	−.020 94	.000 60	.006 36
O............	121	.678 45	.144 69	.301 48	3.650	.006 78	.026 09	.015 84	−.022 80	−.000 35	.006 28
C............	131	.772 70	.129 08	.405 55	4.085	.007 30	.031 21	.017 66	−.033 87	−.002 79	.009 02
C............	141	.854 90	.093 54	.352 95	3.272	.006 25	.017 55	.012 37	−.015 43	−.000 40	.003 27
O............	151	.891 81	.225 49	.222 20	6.028	.009 88	.019 14	.016 36	−.002 92	.006 74	.000 93
C............	161	.950 53	.066 66	.470 71	3.995	.008 67	.022 58	.012 42	−.020 74	−.000 46	.005 34
N............	171	1.024 80	.005 59	.433 35	3.191	.006 25	.015 90	.013 96	−.015 23	−.000 38	.003 68
C............	181	1.136 88	.010 29	.521 65	4.908	.006 32	.020 44	.020 05	−.017 28	.001 65	.005 43
C............	191	1.125 21	−.070 42	.692 04	8.160	.011 24	.039 48	.018 06	−.024 24	−.007 47	.017 91
C............	201	1.192 13	−.076 97	.475 60	6.294	.008 35	.026 33	.037 94	−.033 49	−.000 11	.007 65
C............	211	1.197 57	.182 18	.471 55	8.609	.007 90	.019 77	.026 21	−.023 52	.001 63	−.002 11
O............	221	.116 66	.521 92	.572 86	9.218	.024 90	.036 75	.022 61	−.008 67	.022 14	.004 14
O............	231	.024 90	.275 29	.669 60	7.005	.022 16	.024 86	.015 40	−.021 94	.001 19	.009 00
C............	241	.082 65	.403 93	.681 29	5.060	.013 94	.022 22	.017 49	−.014 27	.011 20	.007 58
C............	251	.103 76	.410 83	.823 04	5.159	.012 71	.013 39	.019 66	−.009 72	.005 43	.000 78
C............	261	.084 34	.304 93	.957 07	3.310	.011 05	.022 77	.015 25	−.020 87	−.000 04	.008 90
C............	271	.033 00	.135 43	1.012 52	4.249	.009 43	.019 92	.017 28	−.013 81	.007 65	.002 83

Atome	N°	x	y	z	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
O............	281	.037 85	.051 76	1.144 86	6.650	.020 52	.023 12	.020 90	—.011 00	.014 27	.014 30
O............	291	—.012 52	.076 21	.918 16	8.063	.020 23	.022 00	.022 46	—.015 53	.005 57	—.017 34
O............	12	.524 63	.664 94	.664 69	12.660	.012 66	.099 25	.057 29	—.123 50	—.006 86	.010 37
C............	22	.416 55	.654 44	.617 28	13.417	.018 76	.058 61	.028 18	—.030 59	.002 35	.029 65
C............	32	.384 56	.710 56	.470 57	10.218	.014 67	.042 57	.073 77	—.016 39	.012 76	.019 08
N............	42	.432 77	.647 16	.393 01	6.703	.007 67	.029 70	.020 73	—.023 32	.000 68	.010 85
C............	52	.541 30	.649 01	.440 29	7.361	.007 29	.064 19	.038 19	—.072 26	—.008 63	.012 36
C............	62	.573 37	.648 49	.580 52	14.624	.013 24	.193 51	.063 04	—.174 13	—.035 66	.066 88
C............	72	.391 05	.635 02	.254 68	7.637	.007 33	.025 87	.029 63	—.033 53	—.006 00	.001 40
N............	82	.452 43	.643 09	.178 98	9.421	.017 06	.057 34	.052 37	—.086 81	—.003 70	.020 03
S............	92	.376 75	.631 20	.019 51	10.581	.023 47	.067 18	.041 61	—.081 39	—.015 11	.025 72
N............	102	.260 43	.625 13	.057 32	9.600	.014 07	.048 13	.018 70	—.010 42	—.009 54	—.008 30
C............	112	.281 62	.629 82	.182 44	6.999	.005 23	.037 70	.025 46	—.000 94	.001 79	—.001 14
O............	122	.208 24	.620 70	.249 47	10.142	.007 13	.118 47	.020 72	—.017 06	—.006 22	.018 47
C............	132	.086 52	.560 92	.150 42	10.756	.030 20	.042 46	.046 09	—.035 83	.017 24	.015 03
C............	142	.036 17	.639 65	.179 50	7.539	.012 56	.055 80	.010 10	—.006 42	.003 64	.032 54
O*...........	512	.110 29	.809 98	.114 74	6.605	.005 01	.059 49	.042 12	—.083 86	.022 35	—.028 33
O*...........	152	—.011 20	.513 10	.320 62	5.605	.012 12	.034 27	.020 57	—.007 46	.010 38	—.004 90
C............	162	—.070 48	.647 59	.081 25	6.059	.007 28	.024 60	.023 31	—.020 61	—.001 26	.008 07
N............	172	—.126 49	.749 18	.098 77	4.806	.007 21	.019 76	.013 81	—.014 75	.005 04	.001 53
C............	182	—.241 68	.744 14	.020 70	4.026	.007 10	.019 57	.028 82	—.031 01	—.000 66	.003 34
C............	192	—.237 51	.815 57	—.144 10	6.206	.010 30	.026 34	.024 26	—.021 47	—.005 89	.006 50
C............	202	—.305 86	.578 70	.087 42	6.725	.006 75	.023 86	.046 35	—.029 62	.012 48	—.003 34
C............	212	—.280 04	.849 08	.068 22	6.663	.011 15	.025 65	.046 74	—.039 18	.008 84	.009 22
O............	222	.769 12	.238 13	.954 17	6.834	.016 67	.026 82	.018 06	—.010 86	.006 86	.002 32
O............	232	.356 37	.481 81	.861 51	6.474	.020 29	.022 37	.018 83	—.024 23	.004 16	.004 26
C............	242	.799 92	.351 80	.850 40	3.872	.010 27	.015 82	.014 25	—.080 82	.006 62	.006 36
C............	252	.775 03	.353 71	.697 63	5.613	.009 76	.017 57	.016 76	—.017 13	.004 35	.000 67
C............	262	.799 89	.465 84	.562 23	6.352	.014 28	.020 41	.015 39	—.020 54	.006 14	.001 40
C............	272	.362 37	.633 49	.523 24	3.570	.010 49	.020 54	.016 05	—.012 72	.008 53	.002 91
O............	282	.878 71	.718 40	.395 85	5.761	.024 38	.024 52	.017 87	—.009 33	.021 45	.005 76
O............	292	.896 29	.683 33	.621 19	6.193	.024 31	.021 04	.020 55	—.013 02	.004 55	—.010 06

* Les atomes 512 et 152 ont un facteur d'occupation de 0,5.

L'affinement par moindres carrés des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope conduisait à un facteur R = 0,23. Après introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope, cinq nouveaux cycles d'affinement donnaient un facteur final R = 0,11 (tableau).

Remarque. — La qualité moyenne du monocristal utilisé, ainsi que le nombre insuffisant de réflexions mesurées (2 601 réflexions pour 528 variables) expliquent en partie la valeur relativement élevée du facteur de reliabilité.

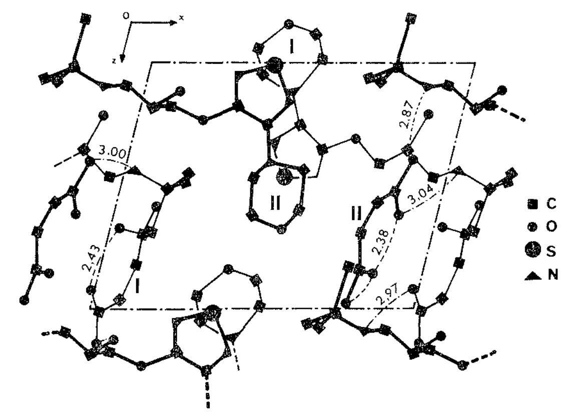


Fig. 2. — Projection de la structure sur le plan (010).

COHÉSION CRISTALLINE. — La figure 2 représente la projection de la structure sur le plan (010). La cohésion cristalline est essentiellement assurée par les ions maléate qui engendrent un réseau de liaisons hydrogène avec les molécules de timolol :

N(17,1)–O(28,2) = 3,00 Å; N(17,2)–O(28,2) = 2,87 Å;

N(17,1)–O(29,2) = 3,04 Å; N(17,2)–O(29,1) = 2,97 Å;

O(15,1)–O(22,2) = 2,76 Å; O(51,2)–O(28,1) = 2,97 Å.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) M. GADRET, M. GOURSOLLE, J.-M. LEGER et J.-C. COLLETER, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 1522, 1938, 1942, 2780 et B 32, 1976, p. 17.

(2) P. GERMAIN, P. MAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.

A. C. :
Laboratoire de Cristallographie associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence;*

J-C. C., M. G, M. G. et J-M. L. :
Laboratoire de Chimie analytique, E.R.A. n° 626, C.N.R.S., Université de Bordeaux II, Faculté de Pharmacie,
91, *rue Leyteire,*
33000 *Bordeaux.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse des gaz de décomposition pré-pyrolytique de l'acide polyméthacrylique*. Note (*) de M. **Jean Lleras**, Mlle **Michèle Bernard** et M. **Serge Combet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'analyse par spectrométrie de masse des gaz émis par le chauffage sous vide de l'acide polyméthacrylique au-dessous de 200°C tranche parmi les résultats contradictoires publiés en faveur d'une production majoritaire d'eau accompagnée d'un faible pourcentage d'anhydride carbonique et de traces de monomère. A partir de 170°C, une modification des vitesses de départ de H_2O et de CO_2 pourrait révéler un changement de mécanisme vers la fin de la réaction.

La décomposition thermique de l'acide polyméthacrylique (APMA) a fait l'objet de travaux [(1)-(4)] parfois récents (5) dans lesquels l'analyse des gaz effluents est assurée soit par chromatographie en phase gazeuse soit par spectrométrie de masse soit encore par diverses méthodes. Les résultats sont loin d'être concordants même dans le domaine des basses températures pré-pyrolytiques inférieures à 200°C environ. Pour certains auteurs (3), les gaz effluents comprennent pour l'essentiel de la vapeur d'eau, le reste étant de l'anhydride carbonique et des traces de monomère équivalents à environ un motif sur cent de la chaîne macromoléculaire. D'autres [(1), (2)] ne notent qu'un dégagement d'eau alors que certains résultats [(4), (5)] annoncent un dégagement d'eau dès la température ambiante accompagné aux températures plus élevées de méthanol (4) ou d'aldéhyde et d'alcool aliphatique (5). Le méthanol serait le résultat de la réaction d'un groupe méthyle avec un groupe carbonyle. Enfin la composition quantitative annoncée pour les gaz effluents conduit à se poser de sérieuses questions sur les expériences effectuées : par exemple à 160°C, il a été observé 27 % de solvant, 58 % d'aldéhyde et alcool volatils, 5 % de monomère, 9 % d'eau et 1 % de CO_2. Parallèlement à l'étude thermogravimétrique de l'APMA, nous avons donc entrepris l'analyse des gaz effluents à des températures au plus égales à 180°C.

Pour des mesures quantitatives, le spectromètre de masse demeurant essentiellement un appareil de comparaison, il faut pouvoir comparer alternativement les gaz effluents et un mélange gazeux de composition connue donnant un spectre le plus voisin possible de celui des premiers. La réalisation à l'aide d'un appareil approprié (7) de mélanges gazeux contrôlés de vapeur d'eau et de CO_2 dans un récipient connecté à la ligne d'introduction du spectromètre conduit à des résultats non reproductibles. Cette technique statique a été abandonnée au profit d'une technique de prélèvement sur une veine gazeuse en écoulement continu qui élimine les problèmes précédents d'absorption, l'équilibre stable de composition étant atteint en quelques minutes. La partie gauche du montage schématisé sur la figure 1 permet la réalisation de cette veine gazeuse. Une pression constante de vapeur d'eau obtenue en thermorégulant de l'eau pure alimente un orifice (aiguille hypodermique) en régime critique et donc assure un débit fonction uniquement de la température de l'eau. Le débit du CO_2 est mesuré sur un rotamètre D 2 (*fig.* 1) et les températures des gaz sont connues. La pression à la sortie de chaque rotamètre D1 et D2 peut être contrôlée par la jauge de pression à capsule de Bourdon. Le mélangeur à chicanes C homogénéise le mélange qui fait l'objet d'un premier prélèvement dynamique au travers de la vanne V1. La ligne d'introduction est connectée en dérivation

par la vanne VS. Dans la partie droite de la figure 1, l'échantillon de polymère est chauffé dans le tube laboratoire plongé dans le bain d'huile de silicone thermorégulé.

Les calculs des débits Q_j sont faits en réduisant les débits Q_i équivalents d'air ayant servi à l'étalonnage des rotamètres au moyen de l'équation (1) :

$$(1) \qquad Q_j = Q_i (P_j . T_i . \rho_i / P_i . T_j . \rho_j)^{1/2},$$

où P_i, T_i et ρ_i sont respectivement la pression, la température et la masse volumique du gaz *i*. On définit $C_2 = Q_2/Q_1$, proportion du CO_2 dans la vapeur d'eau, où Q_2 et Q_1 sont les débits respectivement de CO_2 et d'eau.

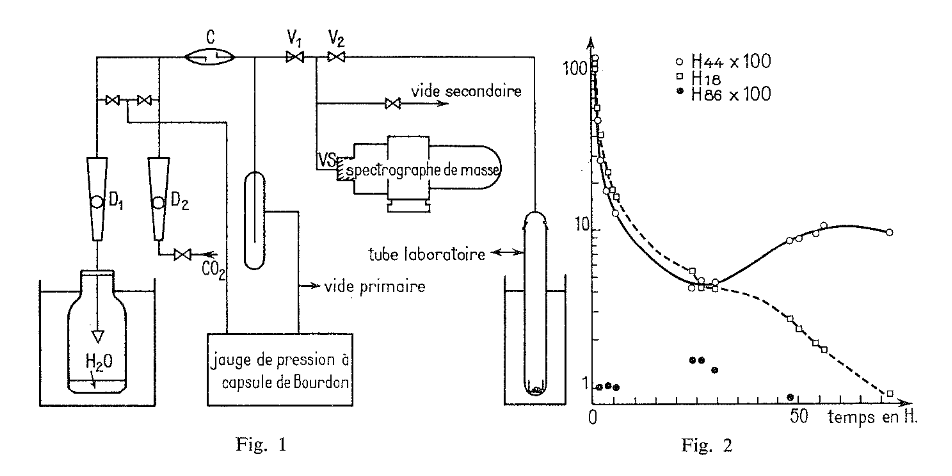


Fig. 1 Fig. 2

Le graphe du rapport H_{44}/H_{18} des hauteurs des pics de CO_2^+ et H_2O^+ en fonction de C_2 est reproductible et indépendant de la pression totale dans le domaine exploité pour toutes les mesures : il est utilisé comme une abaque.

Un essai préalable sur l'acide polyacrylique à 138°C confirme les résultats obtenus précédemment ([6]) par une méthode de sublimation fractionnée : la décarboxylation est négligeable et la réaction est une anhydrisation pratiquement pure. Certains résultats sur l'APMA relevés dans la littérature pouvant partiellement s'expliquer par des conditions mal contrôlées de préparation et de stockage du polymère, les échantillons utilisés ici ont été préparés par polymérisation radicalaire (H_2O_2) en solution aqueuse puis lyophilisés et conservés en équilibre avec l'atmosphère. L'eau absorbée est éliminable en totalité par chauffage préalable sous vide à 80°C pendant une dizaine d'heures et les gaz effluents proviennent de réactions affectant la molécule de l'APMA. Le CO_2 perdu par l'échantillon est évalué en pourcentage pondéral de l'eau dégagée pendant le même temps au moyen de

$$(2) \qquad \frac{m_{CO_2}}{m_{H_2O}} = \frac{44}{18} 10^2 \alpha \int_0^t H_{44}\, dt \Big/ \int_0^t H_{18}\, dt,$$

où α est le coefficient d'étalonnage issu de l'abaque $C_2 = f(H_{44}/H_{18})$ qui est linéaire dans la zone des faibles concentrations utilisées ici. En intégrant sur toute la durée de l'expérience, à la fin de laquelle la perte de masse totale de l'échantillon rapportée à la

perte de masse théorique pour une anhydrisation totale (avancement de la réaction) est connue par ATG, on obtient les résultats suivants :

Température de traitement (°C)...........	148,5	159,5	171	181
Durée de traitement (h)..................	144	75	72	30
Avancement final de la réaction (%).......	61,5	77	103	–
m_{CO_2}/m_{H_2O} (%).........................	0,8	0,8	1,2	1,0

Sur la figure 2 fournie à titre d'exemple, le pic H_{86} dénote la présence de faibles quantités de monomère. Ces quantités ajoutées à celles de CO_2 déterminées sont de l'ordre de grandeur du dépassement de quelques pour-cent de la réaction d'anhydrisation théorique observée en ATG à partir de 171°C.

On met donc en évidence un départ simultané d'eau et de CO_2, ce dernier étant environ cent fois plus faible. A partir de 171°C, on note à un taux d'avancement voisin de 85% une diminution relative du départ d'eau accompagnée d'un accroissement de celui de CO_2. Ce phénomène, plus accentué à 180°C, est à rapprocher de résultats antérieurs ([3]) à température plus élevée. Il semble donc que décarboxylation et déshydratation ne procèdent pas par le même mécanisme pendant toute la réaction. Ceci est confirmé par l'apparition d'un accident sur les courbes de thermogravimétrie ([8]) qui se traduit par un changement de pente rendant en particulier impossible l'extrapolation à temps infini de ces courbes; cet accident est surtout visible au-dessus de 170°C et a lieu alors à peu près au taux d'avancement signalé plus haut.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

([1]) D. H. GRANT et N. GRASSIÉ, *J. Polymer Sc.*, 1, 1960, p. 125-134.

([2]) G. GEUSKENS, E. HELLINCKX et C. DAVID, *Eur. Polym. J.*, 7, 1971, p. 561-568.

([3]) F. X. ROUX, R. AUDEBERT et C. QUIVORON, *Eur. Polym. J.*, 9, 1973, p. 815-825; F. X. ROUX et R. AUDEBERT, *Analysis*, 2, (5), 1973, p. 343-347.

([4]) V. Z. POGORELKO, N. A. KARETNIKOVA et A. V. RYABOR, *Vysokomol. Soedin.*, Ser. B, 15, (8), 1973, p. 625-628.

([5]) V. P. KABANOV, V. A. DUBNITSKAYA et S. N. KHARKOV, *Vysokomol. Soedin.*, *Ser.* A, 17, (7), 1975, p. 1604-1609.

([6]) J. LLERAS et S. COMBET, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1972, p. 1626; S. COMBET et J. LLERAS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1625.

([7]) G. O. NELSON, Les mélanges de gaz, Entreprise moderne d'édition, 1973.

([8]) M. BERNARD, résultats à publier.

Laboratoire de Chimie ionique et macromoléculaire,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE MINÉRALE. — *Système hafnium-soufre : variations de la composition chimique et des propriétés électriques de* HfS_{2-x} *à haute température en fonction de la pression de soufre.* Note (*) de MM. **Jean Rasneur**, **Christian Cauchemont** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Le sulfure HfS_{2-x} présente un faible écart à la stœchiométrie ($0 \leq x < 0{,}01$). C'est un semi-conducteur de type *n*, de conduction électronique, possédant un pouvoir thermoélectrique négatif et élevé et une résistance électrique isotherme proportionnelle à $P_{S_2}^{1/5}$ ($x \neq 0$).

Le système Hf-S a été étudié jusqu'à présent par la technique de mélanges placés en tubes scellés et trempés en vue de la détermination de la composition chimique et de la structure cristalline des différents sulfures.

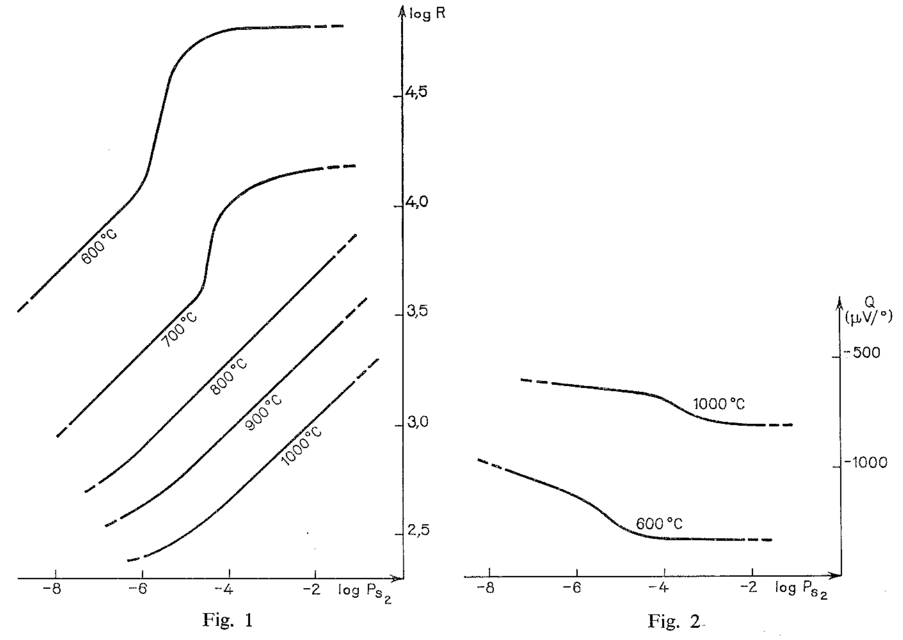


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance électrique de HfS_{2-x} en fonction de la pression de soufre entre 600 et 1 000°C.

Fig. 2. — Variations du pouvoir thermoélectrique de HfS_{2-x} en fonction de la pression de soufre à 600 et 1 000°C.

Les phases HfS_3, HfS_2, Hf_3S_4 non stœchiométrique et Hf_3S_2 ont été identifiées [(1) à (5)].

Notre étude effectuée à haute température (600°C < T < 1 300°C) et à l'équilibre thermodynamique avec des pressions partielles de soufre connues

$$(10^{-8}\,\text{atm} < P_{S_2} < 10^{-1}\,\text{atm})$$

a pour but de déterminer les variations de la composition chimique, de la résistance électrique et du pouvoir thermoélectrique des sulfures stables dans ces conditions.

Nous avons utilisé les méthodes déjà mises au point au laboratoire pour l'étude des systèmes métal-soufre très oxydables comme le système Zr—S [(6), (7)] et les systèmes soufre-lanthanides (8), c'est-à-dire régulation des pressions partielles de soufre à l'aide de mélanges H_2, N_2, H_2S et élimination des dernières traces d'eau et d'oxygène par Al_2S_3 à haute température. Les sulfures sont préparés à partir de métal pulvérulent de 97 % de pureté contenant 3 % de zirconium. Dans le domaine de températures et de pressions de soufre réalisé dans nos expériences (600°C < T < 1 300°C),

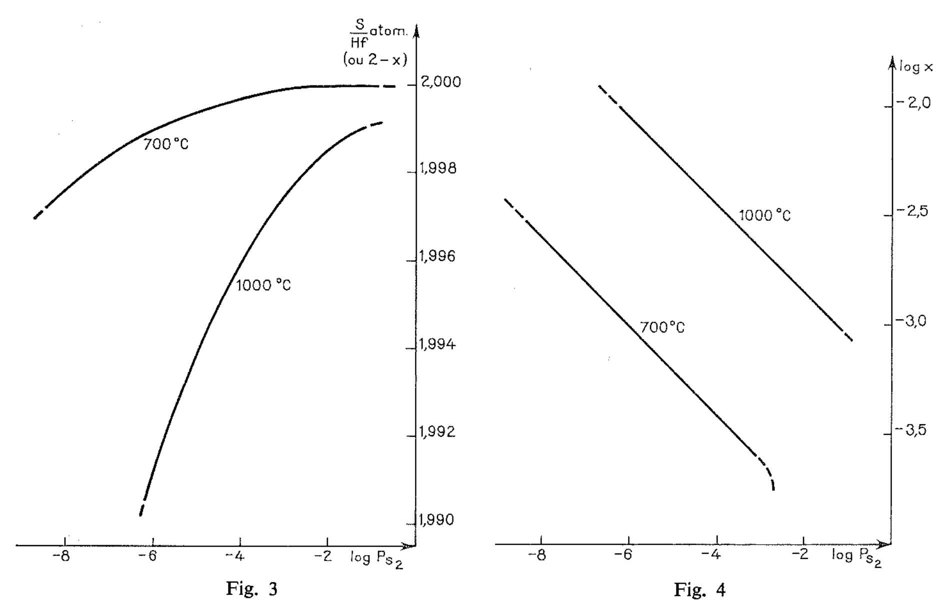


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variations de la composition chimique de HfS_{2-x} à 700 et 1 000°C en fonction de la pression de soufre.

Fig. 4. — Variations à 700 et 1 000°C de l'écart à la stœchiométrie x de HfS_{2-x} en fonction de la pression de soufre.

(10^{-8} atm < P_{S_2} < 10^{-1} atm), il apparaît un seul sulfure : HfS_2, de structure hexagonale (a = 3,635 Å, c = 5,837 Å), de couleur rouge ou violette. Cette phase obtenue par trempe rapide est exempte de toute trace d'oxyde ou d'oxysulfure. La composition chimique a été déterminée à partir de deux références pondérales : le métal de départ et l'oxyde obtenu par grillage du sulfure. HfS_2 est cependant moins oxydable que les sulfures de zirconium [(6), (7)] et ceux des terres rares (8) et nous avons pu aussi suivre ses variations de composition chimique en fonction de la pression partielle de soufre au moyen d'une thermobalance.

Les variations de la résistance électrique représentées sur la figure 1 en fonction de la pression partielle de soufre ont été étudiées sur des échantillons de sulfure polycristallins, frittés naturellement sur support réfractaire entre deux contacts d'or ou de graphite. HfS_2 est un semi-conducteur de type n, de conductivité purement électronique : les mesures de résistance électrique effectuées en courant continu et en courant alternatif sont identiques.

Les parties rectilignes des isothermes à 600 et 700°C et les isothermes à 800, 900 et 1 000°C sont des droites parallèles de pente + 1/5.

Une loi de ce type ($R = R_0 P_{S_2}^{1/m}$ avec $m = 5$) s'explique selon la théorie de Kröger et Vink ([9]) par la présence simultanée de défauts de structure constitués par des lacunes en soufre une fois et deux fois ionisées.

Ce sulfure non stœchiométrique est donc représenté par la formule HfS_{2-x}.

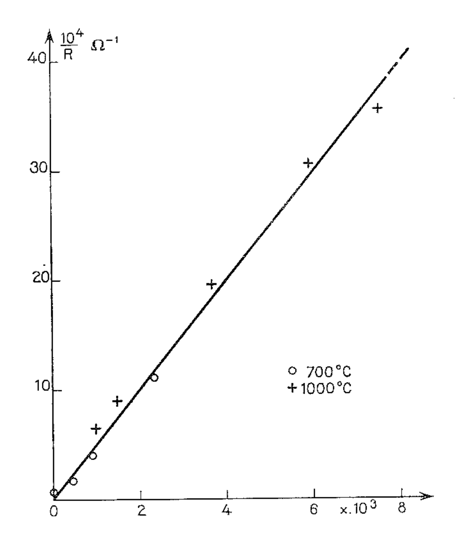


Fig. 5. — Variations de la conductance (1/R) en fonction de l'écart à la stœchiométrie x de HfS_{2-x}.

Les isothermes de la résistance électrique à 600 et 700°C présentent une brusque augmentation qui atteint un palier dans l'échelle des pressions de soufre croissantes. L'explication de ce phénomène est fournie par l'étude de la variation de la composition chimique : dans ce domaine de pressions de soufre ($P_{S_2} > 10^{-4,5}$ atm à 600°C et $P_{S_2} > 10^{-3}$ atm à 700°C), HfS_{2-x} atteint la composition stœchiométrique avec $x = 0$.

Des expériences effectuées sur des barreaux comprimés puis frittés fournissent les mêmes résultats et la conductivité réelle de HfS_{2-x} en équilibre à 1 000°C avec H_2S ($P_{S_2} = 10^{-1,05}$ atm) vaut 14 $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

Le pouvoir thermoélectrique est négatif et relativement élevé. Il varie peu en fonction de la pression de soufre (*fig.* 2).

Les variations de la composition chimique suivies par thermogravimétrie isotherme sont représentées à 700 et 1 000°C sur la figure 3 en fonction de la pression de soufre. La composition stœchiométrique ($x = 0$) est atteinte à 700°C. La variation de x reste faible et la composition minimale obtenue à 1 000°C pour une pression de soufre de $10^{-6,40}$ atm correspond à $Hf_{S_{1,990}}$.

L'écart à la stœchiométrie est une fonction de la pression de soufre. Les courbes isothermes $\log x$ en fonction de $\log P_{S_2}$ (*fig.* 4) sont des droites parallèles (pour $x \neq 0$) suivant la loi $\log x = -1/5 \log P_{S_2} + \text{Cte}$, la constante variant avec la température.

La conductivité est également une fonction linéaire de l'écart à la stœchiométrie x. Nous avons représenté dans la figure 5 les variations de 1/R en fonction de x à différentes températures pour un échantillon de géométrie constante. La loi $C = k\,x$ est vérifiée. Nous avions déjà trouvé une loi analogue pour Nb_2O_{5-x} (10), $Co_{1-x}O$ (10), $Cr_{2+x}S_3$ (11), $Mn_{1-x}S$ (11), $Cu_{2-x}S$ (12), UO_{2+x} (13).

Il est à noter que le sulfure d'hafnium HfS_{2-x} possède certaines propriétés différentes de celles du sulfure de zirconium ZrS_{2-x} [(6) et (7)] :

– il est moins facilement oxydable;

– l'écart à la stœchiométrie est beaucoup plus faible et la composition stœchiométrique est atteinte;

– l'équilibre avec le sulfure supérieur HfS_3 et celui avec la phase inférieure non stœchiométrique, se situent en dehors du domaine de températures et de pressions de soufre réalisable dans nos expériences.

(*) Séance du 5 juillet 1976.

(1) F. K. MacTaggart et A. D. Wadsley, *Aust. J. Chem.*, 11, 1958, p. 445.
(2) K. Stocks, G. Eulenberger et H. Hahn, *Z. Anorg. Chem.*, 374, 1970, p. 318.
(3) J. Sody et J. F. Elliott, *Met. Trans.*, 2, 1971, p. 903.
(4) Kaminski, Prokof'eva, Phygunov et Galitski, *Porosh. met.*, 7, 1973, p. 6.
(5) L. E. Conroy et Kyu Chang Park, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 459.
(6) J. Rasneur et F. Marion, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 301.
(7) J. Rasneur et F. Marion, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 333.
(8) H. Breuil, N. Dherbomez et F. Marion, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 779.
(9) F. A. Kröger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, 3, p. 307, Academic Press, New York, 1956.
(10) H. Le Brusq et J.-P. Delmaire, *Rev. Int. Htes. Temp. et Refract.*, 10, 1973, p. 15.
(11) H. Le Brusq, J.-P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.
(12) J.-P. Delmaire, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1411.
(13) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4072.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres de vibration et conformation de l'ion malonate en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Luc Maury** et Mlle **Lucette Bardet**, présentée par M. René Lucas.

L'analyse des spectres de vibration infrarouge et Raman montre que l'ion malonate neutre de potassium appartient au groupe de symétrie C_s.

Poursuivant nos recherches sur les acides dicarboxyliques et leurs sels alcalins en solution aqueuse [(1), (2)] nous avons entrepris une étude systématique de l'acide malonique, de ses sels alcalins et des espèces deutériées. L'acide malonique [(3), (4), (5)] et son sel

TABLEAU

$CH_2(COO^-)_2K_2$			$CD_2(COO^-)_2K_2$		
Raman	Infrarouge	Attributions	Raman	Infrarouge	Attributions
2 974 ep Dp	–	ν_{as} CH	2 232 FF	–	ν_{as} CD
2 939 FF P	–	ν_s CH	2 148 FFF	–	ν_s CD
1 582 large P	–	ν_{II} COO^-	1 570 Large	–	ν_{II} COO^-
–	1 565 FFF	ν_{IV} COO^-	–	1 565 FFF	ν_{IV} COO^-
1 440 FFF P	1 440 M	δCH_2	1 425 FFF	1 420 F	ν_I COO^-
1 414 FF P	1 410 ep	ν_I COO^-	1 365 FF	1 360 FF	ν_{III} COO^-
1 370 ep ?	1 370 ep	w CH_2	1 110 M	1 105	δCD_2
1 358 F P	1 355 FF	ν_{III} COO^-	1 064 FF }	1 050	w CD_2
1 260 f Dp	1 258 F	tw CH_2	1 055 FF }		
1 180 M Dp	1 175 M	r CH_2	943 F	938 M	tw CD_2
956 F P	960 f	–	912 FF	915 ep	ν_{as} C–C
935 FFF P	935 M	ν_{as} C–C	866 F	860 M	r CD_2
824 F P	820 f	ν_s C–C+δCO_2	810 M	805 M	ν_s C–C+δCO_2
695 f Dp	700 f	w_{as} CO_2	652 M	650	w_{as} CO_2
630 ep ?	–	δCO_2	595 M	–	δCO_2
585 M P	–	w CO_2	555 M	–	w CO_2
426 F P	–	r CO_2	419 M	–	r CO_2
384 f ?	–	δCCC	380 f	–	δCCC

acide de sodium [(6), (7), (8), (9)] ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux; en outre Baddiel, Cavendish et George (10) ont étudié la conformation de certains sels neutres de diacides en solution aqueuse à partir de l'attribution des bandes observées dans le domaine spectral limité à 1 200-1 700 cm^{-1} et ils ont montré que l'ion malonate était plan, de symétrie C_{2V}, se basant uniquement sur l'état de dépolarisation des vibrations de valence des groupements carboxylates, état de dépolarisation parfois difficile à mesurer.

Nous limiterons cette Note à l'étude conformationnelle de l'ion malonate à partir d'une attribution aussi complète que possible des spectres de vibration Raman et infrarouge du malonate neutre de potassium (H_2) et de son espèce deutériée (D_2) dans les diverses hypothèses de symétrie C_{2V}, C_S, C_2 et C_1.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau.

DISCUSSION ET ATTRIBUTIONS. — Sur les 21 vibrations fondamentales, 18 ont été mises en évidence; la présence de raies dépolarisées infirmant l'hypothèse de symétrie C_1.

1. *Vibrations du groupement méthylène.* — Les vibrations ν_{as} CH et ν_s CH sont attribuées aux nombres d'onde 2 974 et 2 939 cm^{-1} pour le produit H_2, 2 232 et 2 148 cm^{-1} pour D_2.

La fréquence 1 440 cm^{-1} qui disparaît par deutériation et se retrouve à 1 110 cm^{-1} traduit le mouvement de cisaillement du méthylène.

Les vibrations apparaissant aux fréquences 1 260 et 1 180 cm^{-1}, dépolarisées, actives en infrarouge et disparaissant par deutériation correspondent à des déformations du groupement méthylène; le mouvement *tw* CH_2 correspondant à l'une de ces fréquences, nous devons rejeter les hypothèses de symétrie C_2 et C_{2V}. De plus, quelle que soit la symétrie de l'ion la vibration *r* CH_2 est dépolarisée. Dans le domaine où est attendu ce mode de vibration toutes les raies sont fortement polarisées ce qui nous amène à proposer pour cette vibration la valeur de 1 180 cm^{-1} bien que cette valeur soit élevée. Nous attribuons alors le mode *tw* CH_2 à la fréquence 1 260 cm^{-1}, en accord avec les travaux portant sur des composés ayant un seul groupement méthylène [([11]), ([12]), ([13])]. La vibration *w* CH_2 est attendue suivant ces auteurs à une fréquence plus élevée : dans le spectre Raman de malonate neutre (H_2) la vibration 1 358 cm^{-1} (attribuée à une vibration de valence du groupement carboxylate) présente un épaulement retrouvé sur le spectre infrarouge (poudre et solution aqueuse) à environ 1 375 cm^{-1} qui peut rendre compte de ce mode de vibration, cette vibration apparaît d'ailleurs dans le spectre du sel acide de façon beaucoup plus nette.

Nous proposons pour l'espèce deutériée les valeurs 1 110, (1 064-1 055), 943 et 866 cm^{-1} pour les modes δ CD_2, *w* CD_2, *tw* CD_2, *r* CD_2.

Cette proposition d'attribution permet de penser que l'ion possède une symétrie C_s.

2. *Vibrations des groupements carboxylates.* — Nous attendons quatre vibrations de valence ν COO^-. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux de Baddiel, Cavendish et George sauf en ce qui concerne le facteur de dépolarisation de la vibration ν_{III} COO^- à 1 358 cm^{-1}; en effet nos mesures nous donnent une valeur $\rho_p = 0,70$ qui nous permet de considérer cette vibration comme étant polarisée, attribution conforme avec une symétrie C_s.

Les fréquences 824 et 630 cm^{-1} (H_2), 810 et 595 cm^{-1} (D_2) traduisent les mouvements δ CO_2, la vibration de plus haute fréquence devant en outre rendre compte d'une vibration ν $C-COO^-$.

Nous attribuons les fréquences 695 et 585 cm^{-1} (H_2), 652 et 555 cm^{-1} (D_2) aux mouvements *w* CO_2. Enfin la fréquence 426 cm^{-1} (H_2) 419 cm^{-1} (D_2) doit rendre compte des deux mouvements *r* CO_2; les vibrations *tw* CO_2 n'ont pu être mises en évidence.

3. *Vibrations du squelette carboné.* — Les raies Raman 824 et 935 cm^{-1} (H_2), 810 et 912 cm^{-1} (D_2) sont attribuées aux vibrations de valence ν (C—C); on les retrouve à 769 et 920 cm^{-1} dans l'acide malonique (H_4), à 734 et 850 cm^{-1} dans l'acide deutérié (D_4); ces deux raies étant fortement polarisées l'ion malonate ne peut appartenir qu'au groupe de symétrie C_s.

Nous attribuons la vibration 384 cm^{-1}, très faible, au mouvement δ CCC en accord avec la valeur trouvée pour le propane $CD_3-CH_2-CD_3$ ([13]).

La raie Raman 956 cm^{-1}, polarisée, active en infrarouge qui se retrouve dans le sel acide et l'acide avec une intensité beaucoup plus faible est vraisemblablement attribuable à une combinaison.

CONCLUSION. — Les attributions que nous proposons nous permettent de rejeter les hypothèses de symétrie C_1, C_2, C_{2V} et de proposer pour l'ion malonate une symétrie C_s, l'un des groupements carboxylates étant dans le plan déterminé par les atomes de carbone, l'autre étant perpendiculaire à ce plan.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) J. MAILLOLS, L. BARDET et L. MAURY, *J. Mol. Struct.*, 21, 1974, p. 185.
(2) J. MAILLOLS, L. BARDET et L. MAURY, *J. Mol. Struct.*, 30, 1976, p. 57.
(3) J. T. EDSALL, *J. Chem. Phys.*, 41, 1936, p. 508.
(4) M. J. SCHMELZ, I. NAKAGAWA, S.I. ZUSHIMA et J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 287.
(5) C. PIGENET, G. LUCAZEAU et A. NOVAK, *J. Chim. Phys.*, 73,2, 1976, p. 141.
(6) D. CHAPMAN, D. R. LLOYD et R. H. PRINCE, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 550.
(7) E. S. HANRAHAN, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1243.
(8) R. E. DODD, R. E. MILLER et W. F. K. WYNE-JONES, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2790.
(9) D. R. LLOYD et R. H. PRINCE, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 464.
(10) C. B. BADDIEL, C. D. CAVENDISH et W. O. GEORGE, *J. Mol. Struct.*, 5 1970, p. 263.
(11) R. A. NYQUIST, *Spectrochim. Acta*, 27, 1971, p. 2513.
(12) B. SILVI et J. P. PERCHARD, *Spectrochim. Acta*, 32, 1976, p. 11.
(13) J. C. LAVALLEY et N. SHEPPARD, *Spectrochim. Acta*, 28, 1972, p. 845.

Laboratoire de Pharmacie Industrielle
de la Faculté de Pharmacie,
avenue Charles-Flahault,
Montpellier.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Existence d'une métallothionéine dans le placenta* (1). Note (*) de MM. **Jacques Lafont**, **Jean-Max Rouanet**, **Pierre Besançon** et **Jean Moretti**, transmise par M. Auguste Loubatières.

Il existe dans le foie et dans le rein de nombreux animaux une protéine qui fixe les métaux tels que le cadmium, le zinc et le mercure, nommée métallothionéine. Nous l'avons isolée du placenta de Rattes après administration de $CdCl_2$. Son poids moléculaire, voisin de 12 000, est identique à celui de la métallothionéine du foie et du rein. Elle s'oppose au franchissement de la barrière placentaire tant que la dose de cadmium administrée est inférieure à 3 mg/kg.

L'existence d'une protéine présentant une forte affinité pour des métaux tels que le cadmium, le zinc, le mercure et le plomb a été signalée voici près de 20 ans [(2), (3)]. On la trouve dans le foie normal de l'Homme et du Cheval (4). Étant donné sa teneur élevée en groupements —SH, on l'appelle métallothionéine (MT).

Chez d'autres espèces, comme le Rat, le Lapin, la Souris, le Poulet, la MT n'existe normalement qu'à l'état de traces. Mais après une injection de cadmium, elle est synthétisée en grande quantité. On la trouve alors essentiellement dans le foie et dans le rein.

Le poids moléculaire de la MT varie avec les espèces et les organes. Il est de l'ordre de 12 000. La molécule fixe 7 à 8 atomes de cadmium par ses groupements thiol. Son rôle physiologique consisterait, précisément par ce moyen, à bloquer les métaux lourds susceptibles d'intoxiquer l'organisme.

Lors de nos recherches sur la toxicité du cadmium au cours de la grossesse, nous avons constaté que si la dose de cadmium administrée, contenant $^{109}CdCl_2$, restait inférieure à un certain seuil (0,9 mg/kg), les fœtus présentaient une radioactivité presque nulle. Au-delà de ce seuil, le cadmium franchit la barrière placentaire, et, pour des doses très élevées (supérieures à 3 mg/kg), provoque des malformations et même la mort des fœtus.

Ces faits nous ont incités à rechercher s'il existait dans le placenta une métallothionéine analogue à celle du foie et du rein.

EXPÉRIENCES. — Nous avons opéré sur des Rattes gestantes, de 260 g environ. Le 18e jour, elles reçoivent, par injection intraveineuse, 0,5 ml d'une solution isotonique de $CdCl_2$ contenant 6 µCi de ^{109}Cd et 0,5 mg/kg de cadmium.

Les animaux sont sacrifiés 24 h après, par anesthésie à l'éther. On prélève les fœtus, le foie, les placentas, les reins qui sont pesés frais avant de procéder aux mesures de radioactivité.

Pour isoler la métallothionéine, à partir d'un « pool » de 50 placentas provenant de cinq rattes, nous avons adopté un protocole qui s'inspire des méthodes déjà décrites [(5), (6)]. Il met à profit la stabilité de la MT qui supporte sans dénaturation une température de 70-80°C pendant quelques minutes. Ce chauffage élimine plus de 80 % des autres protéines.

Le foie est broyé dans du tampon phosphate 0,1 M pH 7,4 contenant du saccharose 0,25 M. On centrifuge 30 mn à 27 000 g (« Sorvall » SS 34) puis 2 h à 105 000 g (« Spinco » L 50, SW 27). Le surnageant est chauffé 1 mn à 70°. On centrifuge à nouveau à 105 000 g pendant 1 h. Le surnageant est lyophilisé, puis dissous en tampon phosphate 0,1 M pH 7,4 et soumis à une chromatographie sur « Sephadex G 75 ». Les fractions radioactives sont rassemblées et dialysées.

Notre but n'étant pas d'obtenir la MT hautement purifiée, mais de savoir si elle existe dans le placenta et, dans l'affirmative, si elle est identique à celle du foie, nous avons opéré de façon identique sur le foie et les placentas des mêmes animaux. Pour comparer les deux préparations, nous avons recherché :

(*a*) le pH_i des MT par électrofocalisation;

(*b*) leurs poids moléculaires par gel-filtration et par électrophorèse en gel d'acrylamide.

Les électrofocalisations ont été faites avec une colonne analytique (« LKB », 110 ml), d'abord avec des ampholines couvrant la gamme de pH 3 à 10, puis avec celles de la gamme 3 à 6, pendant 48 h sous une tension de 1 000 V. On élue des fractions de 2 ml sur lesquelles on mesure le pH et la radioactivité.

TABLEAU I

Radioactivité (en cpm) *des organes* 48 h *après administration de* $CdCl_2$ ($3,9.10^6$ cpm) *à* 6 *rattes gestantes*

Organes	1	2	3	4	5	6
Foie	896 000	770 000	952 000	890 000	779 000	870 000
Reins	16 200	13 800	15 800	17 600	13 100	14 200
Fœtus	590	690	630	640	890	730
Placenta (moyenne)	12 800	10 400	8 500	8 400	9 200	7 200
Nombre de placentas	3	7	7	9	12	14

Le poids moléculaire est déterminé par gel-filtration sur colonne de « Sephadex G 75 », étalonnée avec un « Kit Boehringer », contenant du cytochrome C (PM = 12 500). L'élution est faite en tampon phosphate 0,1 M pH 7,4. Une seconde détermination est obtenue par électrophorèse en gel de polyacrylamide étalonnée avec du cytochrome C et du chymotrypsinogène (PM = 25 000).

Les mesures de radioactivité sont faites avec un compteur à scintillation « Packard ».

Nous avons également préparé de la métallothionéine très purifiée, à partir du foie de quatre rats qui avaient reçu les doses déjà indiquées de $CdCl_2$ et ^{109}Cd.

Après dialyse, lyophilisation, la MT a été dissoute dans du sérum physiologique et injectée par voie intraveineuse à quatre rattes gestantes. Deux animaux ont été sacrifiés 3 h plus tard, deux autres au bout de 48 h.

RÉSULTATS. — En opérant de façon identique sur le foie et sur les placentas, on obtient des fractions protéiques radioactives dont les poids moléculaires et pH_i sont les suivants :

	Foie	Placenta
Poids moléculaire	12 200 ± 250	12 200 ± 250
pH_i	4,32 et 5,63	5,64

En gel filtration, les deux MT sont éluées avec le même volume que le cytochrome C. De même en électrophorèse en gel d'acrylamide, leurs migrations sont identiques à celle de cet étalon.

L'électrofocalisation sépare la MT hépatique en deux fractions de pH_i différents. Cette technique détache une partie du cadmium, que l'on retrouve libre près de la cathode.

Or, le pH_i de la MT dépend de son taux de fixation du cadmium. Il n'est donc pas surprenant que les valeurs indiquées ne soient pas parfaitement reproductibles d'une préparation à l'autre.

Les résultats des expériences effectuées avec ^{109}Cd sous forme de $CdCl_2$ ou lié à la MT sont résumés dans les tableaux I et II. Dans le premier cas, la majeure partie de la radioactivité est fixée dans le foie, puis dans les reins. Dans le second cas, on constate que la fixation rénale décroît avec le temps, alors que celle des placentas augmente.

DISCUSSION. — 1° Les expériences que nous venons de décrire permettent d'affirmer l'existence dans le placenta d'une métallothionéine, analogue à celle du foie et du rein. A notre connaissance, sa présence dans le placenta n'avait jamais été signalée.

2° L'électrofocalisation sépare deux fractions radioactives. Selon Chérian (5), leurs pH_i respectifs sont 4,2 et 4,7. Nous trouvons également deux fractions, d'importance différente, dont les pH_i diffèrent de ceux indiqués par Chérian. Étant donné que toutes ces mesures sont faites, non pas sur la thionéine, mais sur la MT, il n'est pas étonnant que le pH_i

TABLEAU II

Radioactivité (en cpm) *des organes* 3 h (*colonnes* A *et* B) *et* 48 h (*colonnes* C *et* D) *après administration de métallothionéine* (124 000 cpm) *à* 4 *rattes gestantes*

Organes	A	B	C	D
Foie	34 020	26 180	31 700	29 100
Reins	46 200	52 500	31 740	36 900
Fœtus	14	16	13	15
Placenta (moyenne)	2 620	2 390	4 690	4 090
Nombre de placentas	8	15	4	9

varie avec le degré de saturation des groupes —SH par le cadmium. Pour la MT du rein de Cheval, Kägi et Vallée (9) indiquent un pH_i compris entre 4,5 et 5,5 et notent qu'il varie avec le degré de dissociation du métal en fonction du pH.

3° Par gel-filtration et par électrophorèse en gel d'acrylamide, nous trouvons le même poids moléculaire pour la MT hépatique et la MT placentaire. D'après les travaux de Tanaka et coll. (7), la MT serait synthétisée dans le foie, passerait en partie dans la circulation et se fixerait dans le rein. Il est possible que le même phénomène ait lieu pour le placenta. Dans ce cas, il est normal que l'on trouve le même poids moléculaire pour les trois MT, hépatique, rénale, placentaire.

Nos expériences avec ^{109}Cd semblent confirmer cette hypothèse. La fixation de MT dans le placenta augmente avec le temps, alors que la radioactivité rénale diminue (tableau II). Ce fait peut s'interpréter par une fixation croissante par le placenta de MT libérée dans la circulation par le foie et les reins. Par ailleurs, la radioactivité placentaire décroît quand augmente le nombre de fœtus (tableau I). Si la MT était synthétisée par le placenta, la radioactivité placentaire serait indépendante du nombre de fœtus, ce qui n'est pas le cas.

Il nous paraît donc vraisemblable que la MT que nous avons mise en évidence dans le placenta, serait, comme celle du rein, d'origine hépatique.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) Travail réalisé avec l'aide du Ministère de l'Environnement, contrat n° 74.94, et du Département de Biologie du C.E.A.

(2) M. Margoshes et B. L. Vallée, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4813-4814.

(3) J. H. R. Kägi et B. L. Vallée, *J. Biol. Chem.*, 235, 1961, p. 3460-3465.

(4) P. Pulido, J. H. R. Kägi et B. L. Vallée, *Biochem.*, 5, 1966, p. 1768.

(5) M. G. Cherian, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 61, 1974, p. 920-926.

(6) M. Webb, *Biochem. Pharmacol.*, 21, 1972, p. 2751-2765.

(7) K. Tanaka, K. Sueda, S. Onosaka et K. Okahara, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 33, 1975, p. 258-266.

(8) N. Matsusaka, I. Nakamura et R. Ichirawa, *Igaku to Seibutsugaku*, 87, 1973, p. 227-230.

(9) J. H. R. Kägi et B. L. Vallée, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2435-2442.

Laboratoire de Biochimie des Protéines
et Laboratoire de Physiologie de la Nutrition,
Faculté des Sciences,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Activité anorexigène chez le Rat d'acides dérivés d'arylcycloalkylcétones.* Note (*) de MM. **Henri Orzalesi**, **Pierre Chevallet**, **Maurice Boucard**, **Jean-Jacques Serrano**, **Guy Privat** et **Claude Andary** [1], transmise par M. Max Mousseron.

Une série d'acides dérivés d'arylalkylcétones et d'arylcycloalkylcétones a été préparée. Parmi cette série de composés non azotés, certains se sont avérés doués de propriétés anorexigènes chez le Rat, sans comportement amphétaminique, tout en présentant une faible toxicité aiguë.

Les substances actuellement utilisées en thérapeutique pour leur effet anorexigène, sont essentiellement des composés azotés dont la plupart dérivent de la phényléthylamine. Peu de molécules sans atome d'azote présentent un effet anorexigène utilisable en thérapeutique. L'observation suivant laquelle des acides biliaires, plus particulièrement les acides chenodeoxycholique et déoxycholique, substances cholérétiques, présentent des propriétés anorexigènes [2], nous a amenés à rechercher l'effet anorexigène de certains cholérétiques de synthèse.

L'activité cholérétique d'une substance est notamment fonction du poids moléculaire de cette substance, de sa lipophilie, de sa polarité. Cette action cholérétique reliée au passage dans la bile de la substance administrée, peut être provoquée par de nombreuses molécules, notamment les dérivés d'acides aromatiques [3].

Aroylacides. — On a préparé une série chimique contenant un noyau aromatique relié à une chaîne carbonylée présentant un reste acide, de formule générale

$$R_3\text{–}C_6H_2(R_2)(R_1)\text{–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{–}(\ X\ )\text{–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{–}O\text{–}H$$

dans laquelle R_1, R_2 et R_3 représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des groupements alkyle, alcoxyle ou thioalcoxyle, et X représente soit une chaîne polyméthylénique ou éthylénique, soit un cycle aromatique, cyclohexanique ou triméthyl-1.2.2 cyclopentanique.

La synthèse des composés a été effectuée à partir des anhydrides d'acides correspondants condensés sur le noyau aromatique en présence de chlorure d'aluminium. Dans le cas du composé 22, on est parti de l'organozincique préparé à partir de bromobenzène que l'on a condensé avec le chlorure d'acide correspondant [13]. Les constantes des produits sont regroupées dans le tableau.

Activité anorexigène. — L'expérimentation a été réalisée sur des Rats mâles de souche Wistar d'un poids moyen de 150 g, répartis en lots de 10 animaux (traités-témoins) placés chacun en cage individuelle. L'évaluation de l'activité anorexigène a été effectuée en fonction de deux paramètres : diminution de la quantité de nourriture absorbée et variation de la courbe pondérale des animaux.

Pour chaque produit, le test a été poursuivi pendant 5 jours, d'après le protocole quotidien suivant (eau de boisson *ad libitum*, quantité de nourriture fixe en excès) :

9 h, pesée des animaux (*b*);

TABLEAU

N°	R_1	R_2	R_3	(X)	Points de fusion (°C)	Pouvoirs rotatoires $CHCl_3$, $c = 2,5$, $d = 1$ $[\alpha]_D^{20}$	Activité anorexigène: Prise de nourriture [a] (% de diminution)	Activité anorexigène: Évolution de poids [b] (% de diminution)
1.	H	H	C_3HO	$-CH_2-CH_2-$	146-147 [3]	–	10	25
2.	H	H	H	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	173 [4]	–	4	15
3.	H	H	H	$-CH(CH_3)-C(CH_3)_2$	135,6 [4]	–	16,5	8
4.	H	H	CH_3O	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	162-164 [5]	–	5	21
5.	H	H	CH_3O	$-CH_2-CH_2-CH_2-$	138,5-141 [6]	–	0	0
6.	H	H	CH_3O	$-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2$	102	–	0	4
7.	H	H	CH_3O	$-CH=CH-$	138-139 [7]	–	23	45
8.	H	H	CH_3O	$-C_6H_4-$	145-141 [8]	–	0	6
9.	H	H	CH_3O	$-C_6H_{10}-$ (*cis*)	111,5-113,5 [9]	–	14	19
10.	H	H	CH_3O	$-C_6H_{10}-$ (*trans*)	152,4-153,2 [9]	–	14	34
11.	H	H	CH_3	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	187 [10]	–	19	37,5
12.	H	H	CH_3O	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	165 [10]	0	33	93
13.	H	H	CH_3O	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	178 [11]	−19,9 [11]	34	83
14.	H	$-(CH_2)_4-$		$-C_5H_5(CH_3)_3-$	152	−21,7	19	73
15.	H	CH_3O	CH_3O	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	154	−20,4	6	32
16.	H	CH_3	CH_3	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	186	−20,0	6	13
17.	H	H	CH_3CH_2O	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	122	−21,2	25	66
18.	H	H	CH_3S	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	124	−50,4	0	0
19.	CH_3	H	CH_3	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	117	− 7,2	7	6
20.	CH_3O	H	CH_3O	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	145	−51,4	35	67
21.	CH_3O	H	CH_3O	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	182	0	36	94
22.	H	H	H	$-C_5H_5(CH_3)_3-$	177	− 6,37	0	0

[a] Le pourcentage de diminution de la prise de nourriture des Rats traités par rapport aux Rats témoins, est calculé à partir de la moyenne des prises de nourriture pendant 5 jours de chacun des Rats.

[b] L'évolution de poids est mesurée par la valeur algébrique de l'intégrale de la courbe d'augmentation de poids des animaux pendant 5 jours, exprimée en gramme × jour. Le pourcentage de diminution de poids est calculé à partir des deux valeurs de l'intégrale de la courbe d'augmentation de poids pour les Rats traités et pour les Rats témoins.

9 h 30, pour les animaux traités : administration *per os* de 1 ml pour 100 g de Rat, d'une suspension de produit à éprouver dans l'eau gommeuse, à la dose de 100 mg/kg; pour les animaux témoins : administration de 1 ml d'eau gommeuse pour 100 g de Rat;

10 h, calcul de la quantité de nourriture consommée en 24 h, par pesée de la nourriture restante (*a*).

RÉSULTATS. — La détermination de l'effet anorexigène permet de séparer les produits essayés en trois groupes :

— un premier groupe comprenant les produits 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 15, 16, 18, 19 et 22, dans lequel l'effet anorexigène est faible ou nul (pourcentage de diminution de la prise de nourriture inférieur à 15 % ou pourcentage de diminution de poids inférieur à 30 %);

— un deuxième groupe comprenant les produits 7, 11, 14, 17, dans lequel l'effet anorexigène est moyen (pourcentage de diminution de la prise de nourriture supérieur à 15 % et pourcentage de diminution de poids supérieur à 30 %);

— enfin un troisième groupe comprenant les produits 12, 13, 20, 21, dans lequel l'effet anorexigène apparaît très nettement (pourcentage de diminution de la prise de nourriture supérieur à 30 % et pourcentage de diminution de poids supérieur à 60 %).

Parmi ce dernier groupe, les substances 12 et 13 : acide *p*-méthoxy benzoyl-3 triméthyl-1.2.2 cyclopentane carboxylique ($\pm$) et ($-$) ainsi que le composé 21 : (diméthoxy-1'.3' benzoyl)-3 triméthyl-1.2.2 cyclopentane carboxylique, s'avèrent les plus actifs de la série. On peut constater un parallélisme entre les pourcentages de diminution de la prise de nourriture et de diminution de poids prouvant bien que cette dernière est la conséquence de l'effet anorexigène. De plus, cet effet anorexigène des trois produits ne semble pas dépendre d'un effet toxique. En effet, la dose administrée (100 mg/kg) est très éloignée de la DL_{50} de ces produits (*per os*, Souris et Rats, de 2 g à 5 g/kg); en outre, lors de la cessation du traitement, les animaux reprennent leur alimentation, et leur courbe pondérale rattrape celle des animaux témoins dès le 5ᵉ jour qui suit l'arrêt du traitement. Les tests classiques d'exploration du système nerveux n'ont pas mis en évidence de propriétés non-analeptiques ou sympathomimétiques chez ces substances.

CONCLUSIONS. — Ces résultats mettent en évidence une nouvelle classe de composés chimiques, à effet anorexigène chez l'animal, qui se caractérisent par l'absence d'azote dans leur molécule, l'absence d'activité du type amphétaminique et une faible toxicité.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) avec la collaboration technique de M. M. Monmouton.

(2) G. H. BRAY et T. F. GALLAGHER, *The Lancet*, 1968, p. 1066.
(3) M. BOUCARD, H. ORZALESI, J. REDEL et Y. VEDEL, *Comptes rendus*, 267, série D, 1968, p. 244.
(4) L. F. FIESER et E. B. HERHBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2315.
(5) E. ROSTHSTEIN et M. A. SABOOR, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 425.
(6) R. SCARPATI, G. SCHERILLO, F. IMPERATO et R. A. NICHOLAUS, *Gazz. Chim. Ital.*, 97, 1967, p. 654.
(7) W. S. JOHNSON, A. R. JONES et W. P. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2397.
(8) D. PAPA, E. SCHWENK, F. VILLANI et E. KLINGSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1948, p. 3356.
(9) LIN CHE KIN, *Ann. Chimie*, 13, 1940, p. 327.
(10) F. C. NOVELLO et M. E. CHRISTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1267.
(11) E. ROTHSTEIN et R. W. SAVILLE, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1961.
(12) W. BLEAZARD et E. ROTHSTEIN, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 68.
(13) J. GRIPENBERG, *Suomen Kemistilehti*, Helsinki, 19 B, 1946, p. 46.

Institut Européen
des Sciences pharmaceutiques industrielles,
Faculté de Pharmacie,
34000 *Montpellier.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 283

JUILLET-SEPTEMBRE-OCTOBRE **1976**

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie organique

Chimie biologique

II. — AUTEURS

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décomposition thermique du méthane. Formation de noir de carbone.* Note (*) de MM. **Jacques Lahaye** et **Gilles Prado**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les auteurs ont étudié la décomposition thermique du méthane et de mélanges de méthane et d'hydrocarbures aromatiques (benzène et naphtalène). La formation de particules se fait selon le mécanisme démontré antérieurement dans le cas du benzène (nucléation homogène de gouttelettes liquides au sein de la phase gazeuse). La formation de particules de carbone n'est pas responsable de la période d'induction survenant au cours de la pyrolyse du méthane.

Le mécanisme de décomposition pyrolytique du méthane n'est pas totalement élucidé malgré le nombre important de travaux qui s'y rapportent [(1)-(7)]. Ceci n'est pas surprenant car la réaction a été étudiée, le plus souvent, comme si elle se déroulait en milieu homogène alors que, sauf conditions très particulières, il se forme des matériaux carbonés solides.

Nous nous sommes intéressés à la décomposition hétérogène du méthane pour deux raisons : d'une part, nous avons cherché à vérifier, dans le cas du méthane, le mécanisme de formation de noir de carbone que nous avons établi dans le cas du benzène [(8)-(10)]. D'autre part, le méthane présente, au cours de sa décomposition thermique, une période d'induction qui peut atteindre 2 ds à 1 050°C. Eisenberg et Bliss (4) ont pu en rendre compte en proposant un mécanisme dans lequel l'auto-accélération était attribuée à l'augmentation, en cours de réaction, de la concentration en radicaux méthyles ou méthylènes.

A la même époque, avec H. B. Palmer et K. C. Hou (5), nous attribuions la période d'induction à la durée nécessaire à l'apparition, au sein de la phase gazeuse, de particules de carbone à la surface desquelles le méthane pouvait se décomposer. Des travaux ultérieurs (6) semblaient confirmer notre hypothèse.

Nous allons successivement examiner ces deux aspects de la décomposition pyrolytique du méthane.

I. Formation de noir de carbone. — La formation de noir de carbone par décomposition thermique de benzène dilué dans de l'azote a été étudiée antérieurement, dans un appareil à courant gazeux [(8)-(10)].

L'hydrocarbure initial (ou ses fragments de décomposition) réagit en conduisant à la formation de molécules aromatiques polynucléaires. La pression partielle de ces espèces croît à mesure que la pyrolyse se poursuit, jusqu'à ce que la sursaturation soit suffisante pour que survienne la condensation de gouttelettes liquides qui, ultérieurement, se solidifient.

Les observations suivantes furent particulièrement importantes dans l'établissement du mécanisme proposé : la constance du nombre de particules de carbone formées lorsque la fraction molaire de l'hydrocarbure et la durée de pyrolyse varient, ainsi que l'augmentation du nombre de particules avec la température.

Nous n'avons pas voulu reproduire dans le cas du méthane l'ensemble de l'étude faite dans le cas du benzène; nous avons effectué quelques mesures de manière à comparer les comportements du benzène et du méthane.

Influence de la température sur le nombre de particules formées. — Les résultats figurant dans le tableau I montrent que, comme dans le cas du benzène [8] et en accord avec les théories de la nucléation, le nombre de particules croît notablement avec la température.

TABLEAU I

	$[CH_4]$ (%)			
	20	20	40	40
Durée de pyrolyse (s).......	1	1	1	1
Température de pyrolyse (°C).	1 200	1 300	1 200	1 300
Nombre de particules formées ($N/cm^3 . 10^{-9}$)...........	5,53	18,8	7,18	17,1

Influence de la fraction molaire en méthane sur le nombre et la taille des particules. — Notre étude a été effectuée à 1 300°C pour une durée de pyrolyse de 1 s. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

	$[CH_4]_0$ (%)					
	10	20	40	60	80	100
D_A (Å)..................	473	626	814	834	930	986
$V . 10^{-9}$ (Å^3).............	0,11	0,26	0,57	0,61	0,84	1,01
N/cm^3 $(10)^{-10}$...........	1,73	1,88	1,71	2,04	1,99	1,83

D_A, diamètre arithmétique moyen des particules.
V, volume d'une particule élémentaire.

Le nombre de noyaux est déterminé à ± 10 % alors que les valeurs des diamètres sont comparables entre elles à ± 4 % [[8], [9]].

Comme dans le cas du benzène :

— le nombre de particules formées est, aux erreurs expérimentales près, indépendant de la fraction molaire en hydrocarbure;

— le volume des particules est une fonction linéaire de la fraction molaire en méthane.

Influence de la durée de pyrolyse sur le nombre de particules formées. — A 1 300°C et pour du méthane pur, nous retrouvons (tableau III), aux erreurs expérimentales près, une invariance du nombre de noyaux.

TABLEAU III

	Durée de pyrolyse (s)		
	0,45	1,00	1,13
N/cm^3 (10^{-10})..................	2,16	1,83	1,90
D_A (Å)........................	921	986	1112

L'ensemble des résultats démontre que le mécanisme de formation des particules, que nous avons proposé et vérifié dans le cas du benzène, est applicable au méthane, et l'on peut penser qu'il est général quel que soit l'hydrocarbure initial.

II. CINÉTIQUE DE DÉCOMPOSITION PYROLYTIQUE DU MÉTHANE. RELATION ENTRE LA PÉRIODE D'INDUCTION ET L'APPARITION DE PARTICULES DE CARBONE DANS LA PHASE GAZEUSE. — Nous avons cherché à vérifier si la période d'induction mise en évidence au cours de la pyrolyse du méthane correspondait à la durée nécessaire à l'apparition de particules de carbone à la surface desquelles se décompose le méthane restant. Si tel est le cas, l'addition au méthane de composés aptes à former très rapidement des noyaux de carbone, devrait diminuer de façon notable la période d'auto-accélération. Les hydrocarbures aromatiques seraient de tels composés, si l'on se réfère à leur aptitude à former des suies.

Nous avons pu montrer, il y a plusieurs années ([6]), que l'addition au méthane de faibles quantités de benzène et de naphtalène supprimait (à la précision de l'observation près, soit 2 à 3 cs) la période d'induction. Cette observation ne constitue pas, néanmoins, la preuve du rôle des particules de carbone présentes dans la phase gazeuse. En effet, l'addition d'hydrocarbures aromatiques conduirait également à la suppression de la période d'induction si leurs produits de décomposition (radicaux libres par exemple) intervenaient dans les réactions en chaîne par lesquelles Bliss et Eisenberg rendaient compte de leurs résultats. Ayant maîtrisé les techniques d'étude de la formation de carbone particulaire dans une phase gazeuse ([8]), il devient aisé de préciser le rôle des particules de carbone dans la décomposition du méthane. Si le benzène joue le rôle de précurseur de particules de carbone à la surface desquelles le méthane se décompose, le nombre de noyaux formés par pyrolyse du benzène doit être égal à celui obtenu par pyrolyse d'un mélange benzène-méthane, pour une même fraction molaire en benzène.

Nous avons déterminé le nombre de particules formées à partir de trois mélanges méthane-benzène-azote renfermant 20 % de méthane et, respectivement, 1, 3 et 6 % de benzène. Les pyrolyses ont été effectuées à 1 200°C pendant 1 s, dans un système à courant gazeux. Les résultats obtenus figurent dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Nombre N de particules formées par centimètre cube de mélange gazeux

$[CH_4]_0$ (%)	20	0	0	0	20	20	20
$[C_6H_6]_0$ (%)	0	1	3	6	1	3	6
Valeur mesurée N (10^{-9})	5,6	21,6	23,7	23,7	6,8	8,7	13,7
Valeur calculée (*) N (10^{-9})	–	–	–	–	21,6	23,7	23,7
Valeur calculée N (10^{-9}) (**)	–	–	–	–	27,2	29,3	29,3

(*) Formation de noyaux à partir du benzène exclusivement.
(**) Effet cumulatif.

Ils sont comparés aux valeurs calculées, d'une part, en supposant que seul le benzène conduit à la formation de noyaux et, d'autre part, en supposant un effet cumulatif des hydrocarbures.

Il apparaît très clairement que la période d'induction observée au cours de la pyrolyse du méthane ne peut être expliquée par la formation de particules de carbone. Remarquons, toutefois, que l'hypothèse de Bliss et Eisenberg ([4]), c'est-à-dire l'augmentation de la teneur

en radicaux hydrocarbonés au cours de la réaction, ne peut être ni infirmée ni confirmée par notre étude.

Les résultats du tableau IV conduisent à une deuxième conclusion : le nombre de particules de carbone formées par décomposition thermique d'un mélange gazeux ne correspond pas à la somme des particules formées par la décomposition de chacun des constituants du mélange. Ce résultat est en désaccord avec ceux de Tsygankova, Zuev et Ereinova ([11]) qui, en étudiant la pyrolyse à 1 100°C de différents mélanges binaires d'hydrocarbures (cyclohexane, benzène, toluène, paraxylène, naphtalène et anthracène), ont conclu à un effet cumulatif des hydrocarbures. En fait, les techniques de récupération des noirs de carbone mises en œuvre par ces auteurs sont peu précises et c'est très vraisemblablement l'imprécision de leurs mesures qui les a conduits à cette conclusion. D'un point de vue chimique nos résultats sont satisfaisants, car il serait surprenant que deux hydrocarbures, copyrolysés à haute température (supérieure à 1 100°C), réagissent indépendamment l'un de l'autre.

Enfin, le tableau IV montre que le nombre de particules résultant de la condensation des hydrocarbures aromatiques polynucléaires, formées dans la phase gazeuse, dépend de la nature de ceux-ci. En d'autres termes, la nature des précurseurs des noyaux dépend de la nature de l'hydrocarbure initial.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) L. Kramer et J. Happel, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, II, B. T. Brooks, S. S. Kurtz, C. E. Boord et L. Schmerling éd., Reinhold Publishing Corp., New York, N.Y., 1955.

(2) V. N. Kondratiev, *10th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, 1965, p. 319.

(3) J. Tardieu de Maleissye, *Doctorat ès Sciences Physiques*, 21 mai 1966, Faculté des Sciences, Université de Paris.

(4) B. Eisenberg et H. Bliss, *Chem. Eng. Progr.*, Symp. ser. 63, n° 72, 1967, p. 3.

(5) H. B. Palmer, J. Lahaye et K. C. Hou, *J. Phys. Chem.*, 72, 1969, p. 348.

(6) J. Lahaye, J. Menard et J. B. Donnet, *J. Chim. Phys.*, n° spécial, avril 1969, p. 92.

(7) K. I. Makarov et V. K. Pechik, *Carbon*, 7, 1969, p. 279 et 12, 1974, p. 391.

(8) G. Prado, *Doctorat ès Sciences Physiques*, 27 octobre 1972, Centre Universitaire du Haut-Rhin et Université Louis-Pasteur, Strasbourg.

(9) G. Prado et J. Lahaye, *J. Chim. Phys.*, 1973, p. 1678 et 1975, p. 483.

(10) J. Lahaye, G. Prado et J. B. Donnet, *Carbon*, 12, 1974, p. 27.

(11) E. I. Tsygankova, V. P. Zuev et M. D. Evreinova, *Gazov. Prom.*, 15, (2), 1970, p. 40.

Centre de Recherches
sur la Physicochimie des Surfaces solides,
24, *avenue du Président-Kennedy,*
68200 *Mulhouse.*

CATALYSE. — *Influence de l'échange de zéolithes* L *sur leur teneur en protons et en groupes hydroxyle.* Note (*) de Mlle **Danielle Ballivet**, M. **Jacques C. Védrine** et Mlle **Denise Barthomeuf**, présentée par M. Paul Laffitte.

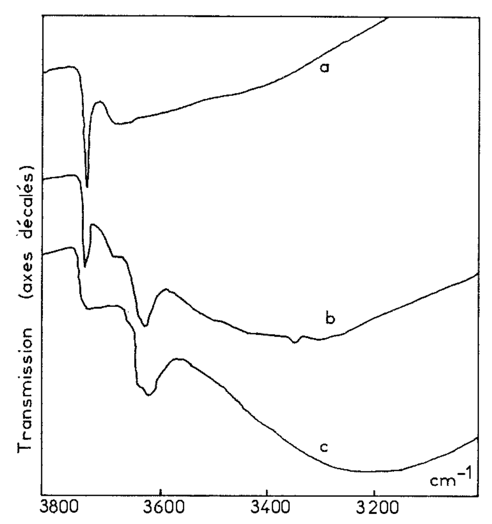
L'état d'hydroxylation d'une zéolithe L à diverses teneurs en cation potassium est caractérisé par spectrométries infrarouge et de résonance paramagnétique électronique. Les résultats indiquent que les zéolithes les plus échangées sont les plus hydroxylées. Comparés aux propriétés catalytiques des mêmes zéolithes, ils confirment que la faible activité des zéolithes très échangées n'est pas liée à une déshydroxylation mais plutôt à l'inaccessibilité des sites acides aux réactifs.

Les catalyseurs de type silico-aluminates (silices-alumines amorphes ou zéolithes) présentent une croissance des propriétés acides et catalytiques au fur et à mesure de l'échange des cations alcalins par des protons. La zéolithe de type L synthétisée sous forme potassium se différencie par un comportement très particulier ([1]) : les propriétés augmentent parallèlement au taux d'échange lorsque celui-ci croît jusqu'à environ 30 p. cent. Au delà l'acidité et l'activité catalytique restent constantes puis elles décroissent pour un taux d'échange supérieur à 50-60 p. cent. Cette diminution ne peut pas se relier à une perte de structure mais peut s'expliquer par une migration de protons vers des sites inaccessibles aux réactifs, libérés par échange des cations potassium. En effet la zéolithe L est constituée de canaux parallèles, de diamètre 7,5 Å environ, entourés de colonnes formées de prismes hexagonaux et de cages cancrinite, colonnes reliées entre elles par d'autres cavités. Ces trois types de cavités sont inaccessibles aux réactifs ([2]). Afin d'étayer l'hypothèse proposée et confirmer que les effets observés ne sont pas liés à une déshydroxylation des zéolithes très échangées, une étude détaillée de l'acidité de ces solides a été entreprise. Cette Note présente des résultats obtenus par spectrométries infrarouge et de résonance paramagnétique électronique (RPE). L'étude des groupes hydroxyle a été conduite sur trois solides qui par leur teneur en ions potassium se placent dans chacun des trois domaines précédemment définis (7 K^+/maille : 12,5 p. cent d'échange; 5,3 K^+/maille : 33,7 p. cent d'échange; 2,6 K^+/maille : 67,5 p. cent d'échange).

La figure 1 donne les spectres infrarouges dans la région 3 000-3 800 cm^{-1} pour les zéolithes traitées sous un vide de 10^{-5} Torr pendant 16 h à 673 K. Tous les spectres infrarouges présentent une bande vers 3 740 cm^{-1}. Cette bande est généralement attribuée à des impuretés ou à des groupes hydroxyle de Si-OH terminaux ([3]). Une bande vers 3 680 cm^{-1} apparaît pour les solides les plus riches en potassium. Au fur et à mesure de l'échange de ces cations par des protons il se développe une bande vers 3 630 cm^{-1} et un large massif de plus en plus intense dont la fréquence diminue. Ces modifications du spectre montrent d'une part que le nombre de groupes OH créés par échange augmente et d'autre part que de très fortes interactions par liaisons hydrogène se développent entre les OH ([3]). Ceci est d'autant plus marqué que le nombre d'hydroxyles augmente et qu'ils sont situés probablement dans de petites cavités. Enfin, mis à part la bande à 3 680 cm^{-1} et la bande acide vibrant à 3 630 cm^{-1}, aucun autre hydroxyle défini n'est mis en évidence.

L'irradiation par un rayonnement γ de silico-aluminates provoque la formation d'hydrogène atomique H°. Des études précédentes ont permis de relier ces atomes H° aux protons initialement présents dans les solides ([4]). Une série de zéolithes L dont la teneur en ion

potassium par maille varie entre 1,9 et 7,7 a été soumise à une irradiation γ à 77 K pendant 10 h (2 Mrad) puis étudiée par RPE à la même température. Avant l'irradiation les solides avaient été traités sous vide à 673 K pendant 10 h. Les spectres obtenus présentent un doublet de séparation hyperfine 502 Oe encadrant un signal large ($\Delta H_{pp} \simeq 40$ Oe à $g \simeq 2{,}015$) caractéristique des silico-aluminates et comportant 6 raies hyperfines ($a \simeq 7{,}5$ Oe) [5]. Les deux raies du doublet de l'hydrogène atomique ont des



Spectres infrarouge de zéolithes L traitées sous vide à 673 K :
a, 7 K^+/maille; *b*, 5,3 K^+/maille; *c*, 2,6 K^+/maille.

largeurs et une forme légèrement différentes surtout à forte teneur en potassium. Ceci provient très vraisemblablement de l'existence d'au moins deux sites piégeants distincts correspondant à des valeurs de *g* légèrement différentes mais de largeurs assez voisines. Les raies sont relativement larges (4 à 6,5 Oe) (*voir* tableau) ce qui est probablement dû à une structure hyperfine non résolue avec les ions K^+ ($I = 3/2$). Leur résolution n'est pas suffisante pour permettre d'isoler les composantes et nous avons considéré l'intensité totale du signal. Cette intensité représente le nombre d'atomes H° piégés qui lui-même dépend à la fois de la force de piégeage, de la force acide des sites protoniques et du nombre de ces sites [6]. La gamme d'acidité ainsi mesurée inclut nécessairement les sites les plus forts, son extension vers les acidités plus faibles est liée à l'amplitude de la force de piégeage. La séparation hyperfine ($a_{iso} = 502$ Oe) a la même valeur pour tous les échantillons, donc la force de piégeage de H° est similaire, c'est-à-dire que l'on peut comparer la force acide et le nombre de protons à partir de l'intensité des raies [6]. La zéolithe très peu échangée (7,7 K^+/maille) n'est pas active en catalyse. Son irradiation par les rayons γ conduit cependant à la formation d'atomes H°. Ceci laisse supposer que la force acide mesurée par le nombre d'atomes H° correspond à une gamme d'acidité assez grande, étendue vers les acidités faibles. Les variations d'intensité sont reportées dans le tableau en fonction de la teneur en potassium. Le nombre d'atomes H° augmente rapidement dès le début de l'échange des cations puis croît très lentement au delà d'un taux d'échange de l'ordre de 40 p. cent. La spectrométrie infrarouge a montré qu'aux forts

taux d'échange le nombre d'hydroxyles augmente très nettement. Le fait qu'ils donnent lieu à un faible piégeage d'hydrogène atomique par irradiation γ suggère soit qu'ils correspondent à une acidité très faible soit que le rapport H° piégé/H^+ présent décroît aux forts taux d'échange. Cette possibilité serait due à la proximité de ces groupes hydroxyle conduisant à des interactions fortes entre protons et à un taux de recombinaison élevé des atomes H°, ce qui semble le plus vraisemblable.

TABLEAU

Raies I et II du doublet de l'hydrogène atomique

Catalyseurs (K^+ par maille)......	1,9	2,8	3,4	5,3	7,7
Largeur de raie (Oe) { I........	4,0	4,6	4,4	5,5	5,5
Largeur de raie (Oe) { II........	4,2	4,9	4,8	6,5	6,6
Intensité totale du signal (unités arbitraires)..................	3,11	3,08	2,95	2,65	0,62

En conclusion à la fois les résultats d'infrarouge et de RPE montrent qu'il n'est pas possible d'individualiser plusieurs types de protons ou de groupes hydroxyle dont l'existence est mise en évidence par l'élargissement des raies obtenues. Aux taux d'échanges élevés le nombre d'atomes H°, donc le nombre de protons, augmente. Cette croissance demeure inférieure à celle du nombre de groupes hydroxyle du fait d'interactions entre les protons. La conclusion importante est que la comparaison de ces derniers résultats avec la diminution simultanée des propriétés catalytiques (1) permet d'écarter l'hypothèse d'une décroissance liée à une déshydroxylation et confirme celle d'une inaccessibilité accrue des sites actifs aux molécules de réactifs.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) C. Franco Parra, D. Ballivet et D. Barthomeuf, *J. Catal.*, 40, 1975, p. 52.
(2) R. M. Barrer et H. Villiger, *Zh. Kristallogr.*, 128, 1969, p. 352.
(3) J. W. Ward, *Adv. Chem. Ser.*, 101, 1971, p. 380.
(4) A. Abou Kais, J. C. Védrine, J. Massardier, G. Imelik et B. Imelik, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 561.
(5) A. Abou Kais, J. C. Védrine et J. Massardier, *J.C.S., Faraday Trans.* I, 71, 1975, p. 1697.
(6) A. Abou Kais, J. C. Védrine, J. Massardier et G. Dalmai-Imelik, *J. Catal.*, 34, 1974, p. 317.

De. B. et J. V. :
Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,
79, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne Cedex;*
Da. B. :
Laboratoire de Catalyse organique, École supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, L.A. C.N.R.S. n° 231,
43, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Formation d'oxygène atomique par décomposition de dioxyde de carbone sur le rhénium à haute température.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Michel** et **Bernard Weber**, transmise par M. Jean Barriol.

La spectrométrie de masse en vision directe a permis la mise en évidence de la formation d'oxygène atomique lors des intéractions du dioxyde de carbone à des pressions inférieures à 10^{-3} Torr avec le rhénium à des températures supérieures à 1 500 K.

L'étude fondamentale des réactions gaz-solide conduisant à la formation de produits volatils a considérablement progressé grâce à l'utilisation de la spectrométrie de masse en vision directe. Celle-ci permet, en effet, de déterminer quantitativement et *in situ* la vitesse de formation de tous les produits y compris les espèces instables (atomes et radicaux libres) ou condensables (oxydes, halogénures, ...) ([1]).

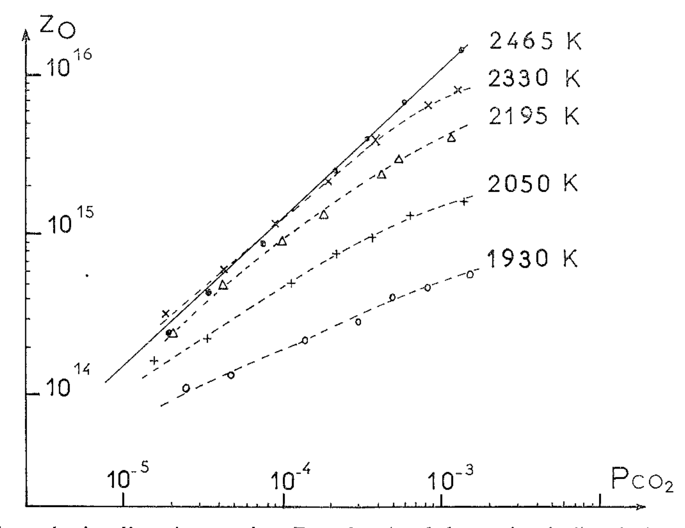
Grâce à cette technique, le couple rhénium-oxygène a été étudié au laboratoire ([2]). Un mécanisme réactionnel a été proposé; celui-ci a été ensuite étendu à un grand nombre de métaux de transition ([3]). Une autre possibilité d'extension consiste à analyser les interactions de molécules oxygénées plus complexes avec ces mêmes métaux de transition. Nous avons débuté par le système rhénium-N_2O ([4]); cette Note a trait au système rhénium-CO_2.

Le montage expérimental est du type de ceux décrits précédemment [([2]), ([4])]. Il est constitué d'une enceinte à ultra-vide reliée à un dispositif d'introduction de gaz et à un groupe de pompage qui permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-9} Torr. Dans l'enceinte à vide, on trouve la source ouverte d'un spectromètre de masse en vision directe d'un ruban de rhénium qui peut être porté jusqu'à une température de 2 500 K par effet Joule. Dans ces conditions une partie des espèces issues de ce ruban traverse la source du spectromètre de masse sans choc préalable sur les parois. La possibilité de déplacer l'échantillon, de manière à ce qu'il ne soit plus en vision directe de la source du spectromètre de masse, permet de distinguer les particules instables ou condensables des espèces stables, lorsqu'elles sont formées sur le ruban.

Dans ces conditions quand on fait réagir CO_2 on observe la formation d'oxygène atomique avec une vitesse dont les variations sont représentées sur la figure. Aux températures les plus hautes et aux pressions les plus basses auxquelles nous avons travaillé, le flux d'oxygène atomique produit Z_0 est simplement proportionnel à la pression de CO_2. On observe donc une droite d'ordre 1. Quand la pression augmente ou quand la température diminue les courbes obtenues s'écartent de cette droite : la vitesse diminue par rapport à ce cas limite. Une production parallèle d'oxyde de carbone a été constatée, par contre nous n'avons pas mis en évidence de formation d'oxyde de rhénium. La probabilité de réaction maximale (droite d'ordre 1) lors d'un choc d'une molécule de CO_2 sur l'échantillon est de l'ordre de $2{,}7 . 10^{-2}$.

Ces résultats peuvent s'expliquer aisément à l'aide de l'interprétation que nous avions donnée des interactions rhénium-oxygène ([2]) et d'une étude de M. Alnot et coll. ([5]) sur la coadsorption du monoxyde de carbone et de l'oxygène sur rhénium. En effet l'oxygène s'adsorbe de manière dissociative sur le rhénium. Quand le degré de recouvrement de

la surface de rhénium en oxygène est faible ($\theta < 0,7$), c'est-à-dire à haute température et sous basse pression, cet oxygène adsorbé se désorbe sous forme atomique avec une probabilité de réaction maximale de 3.10^{-1}. A plus fort taux de recouvrement il se désorbe sous forme de trioxyde volatil ReO_3. Par ailleurs [5] à la suite d'une coadsorption $CO+O_2$ à la température ambiante suivie du chauffage de l'échantillon on observe tout d'abord la désorption de CO avec une cinétique perturbée par suite de la présence d'oxygène.



Flux de production d'oxygène atomique Z_0 en fonction de la pression de dioxyde de carbone à différentes températures.

Par contre à plus haute température l'oxygène reste seul sur la surface et se désorbe comme lors des intéractions rhénium-oxygène seul. Aucune réaction chimique entre l'oxygène et le monoxyde de carbone adsorbés n'a lieu. Ceci, comparé à nos résultats permet de dire que CO_2 s'adsorbe sur rhénium de manière dissociative en CO_{ads} et O_{ads}. En régime stationnaire à haute température, pour une vitesse d'adsorption égale et une vitesse de désorption supérieure dans le cas de CO on observera un taux de recouvrement d'oxygène grand devant le taux de recouvrement de CO. On doit donc observer des réactions qualitativement identiques dans le cas des interactions O_2-Re et CO_2-Re. C'est bien le cas pour la formation d'oxygène atomique. Le fait de ne pas observer de trioxyde ReO_3 dans le cas de CO_2 s'interprète aisément par des considérations semi quantitatives. Nous avons vu en effet que sa vitesse d'adsorption est plus faible; à vitesse de désorption égale on a donc un taux de recouvrement plus faible et on n'atteint pas le domaine de concentration superficielle en oxygène où le trioxyde se désorbe. Pour augmenter ce taux de recouvrement il aurait fallu travailler à des pressions plus fortes, incompatibles avec notre appareillage, ou à des températures plus basses mais dans ce cas la sensibilité devient insuffisante.

Rappelons qu'avec N_2O on observait la formation de ReO_3 mais en quantité beaucoup plus faible qu'avec O_2.

En conclusion, il est possible de classer ces trois gaz selon la vitesse à laquelle ils attaquent le rhénium : O_2, N_2O, CO_2 dans l'ordre décroissant.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) A. PENTENERO et P. LE GOFF, *Mass Spectrometry*, R. I. REED ed., Academic Press, London et New York, 1965, p. 305.

(2) B. WEBER et A. CASSUTO, *Surface Science*, 36, 1973, p. 81.

(3) B. WEBER et A. CASSUTO, *Surface Science*, 39, 1973, p. 83.

(4) J. L. PHILIPPART, B. BIGEARD, B. WEBER et A. CASSUTO, *Surface Science*, 45, 1974, p. 457.

(5) M. ALNOT, J. J. EHRHARDT, J. FUSY et A. CASSUTO, *Surface Science*, 46, 1974, p. 81.

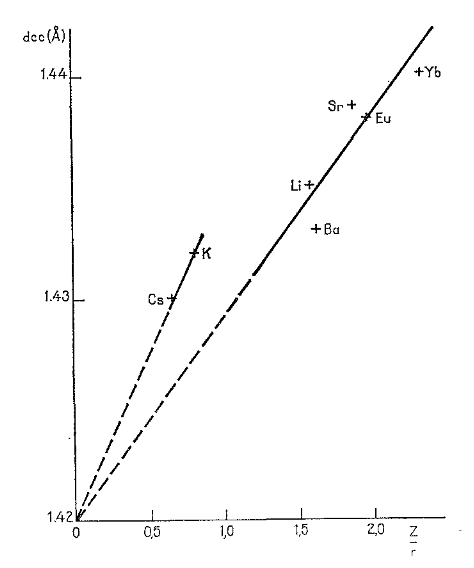
Centre
de Cinétique physique et chimique,
Route de Vandœuvre,
54600 *Villers-Nancy.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Allongement des liaisons carbone-carbone dans les feuillets graphitiques lors de l'insertion de métaux.* Note (*) de MM. **Daniel Guérard**, **Claude Zeller** et **Albert Herold**, transmise par M. Georges Champetier.

La longueur des liaisons carbone-carbone dans les feuillets du graphite augmente lorsqu'on y insère des métaux.

Dans les séries de composés de formules MC_6 et MC_8, la distance $d_{c\text{-}c}$ de deux carbones voisins croît linéairement avec le rapport Z/r de la valence au rayon ionique du métal inséré.

INTRODUCTION. — Dans les composés d'insertion du graphite avec des éléments électropositifs les atomes insérés en épitaxie sur les feuillets carbonés, se trouvent en face des centres des hexagones de carbone, position qui correspond au minimum du travail d'écar-



Variation de la distance carbone-carbone en fonction du rapport Z/r.

tement des feuillets. La distance carbone-carbone dans les couches de graphite peut donc être reliée directement à la valeur du paramètre a du composé d'insertion. L'expérience montre qu'elle est légèrement supérieure à celle du graphite pur.

Dans la présente étude, nous comparerons essentiellement entre eux les composés de stade 1. Les applications à des composés de stade *n* supérieur à 1 ont pour but d'éprouver la validité des relations établies à partir des premiers stades.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les familles de réflexions *hk*O des phases MC_6 sont étudiées sur des échantillons monocristallins de grande taille (2) à l'aide d'un montage comportant une double rotation du cristal (rotation goniométrique et rotation autour de l'axe $\vec{c}$) (1). Cette méthode fournit :

— le paramètre *a* avec une bonne précision,

– l'intensité des différentes raies *hk*O observées,

– le décalage angulaire entre les différentes familles (*h*OO, *hh*O, *hk*O) ce qui permet leur indexation sûre.

Ces données donnent accès au groupe d'espace.

Les mailles des composés LiC_6, SrC_6, BaC_6, EuC_6, et YbC_6 ont été déterminées avec une précision de l'ordre de 0,002 Å sur la valeur du paramètre *a* et 0,02 Å sur celle du paramètre *c*[(3) à (6)].

TABLEAU I

Valeurs des distances carbone-carbone pour différents composés de stade 1

Composé	a (Å) expérimental	d_{c-c} (Å) expérimentale	d_{c-c} (Å) calculée
LiC_6	4,305	1,435	1,434
CaC_6	4,30 (*)	1,43	1,439
SrC_6	4,316	1,439	1,437
BaC_6	4,302	1,434	1,434
SmC_6	4,31 (*)	1,437	1,449
EuC_6	4,314	1,438	1,437
YbC_6	4,320	1,440	1,440
KC_8 (1)	–	1,432	1,432
(2)	–	1,434	1,432
RbC_8	–	–	1,431
CsC_8	–	1,431 4	1,430

(*) Valeurs à 0,01 Å près. Il n'a pas été tenu compte des valeurs relatives à ces deux métaux (par trop imprécises) dans le calcul des coefficients des équations (1) et (2).

(1) D'après Nixon et Parry (7).

(2) D'après B. Carton (8) et M. Lelaurain (9).

Dans le cas des composés du calcium et du samarium, *a* est donné avec une précision d'environ 0,02 Å. Les valeurs des paramètres a des composés MC_8 sont celles données par Nixon et Parry (7) pour M = K, Cs. Elles ont été confirmées par ailleurs [(8), (9)] en ce qui concerne KC_8.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. – Dans tous les cas on observe un allongement de la distance d_{c-c} entre carbones par rapport au graphite pur. Dans la série des composés avec les métaux alcalins, cet allongement décroît du lithium au potassium, et du potassium au césium.

Ceci suggère qu'il est fonction de l'inverse du rayon atomique.

La figure représente la variation de la distance carbone-carbone d_{c-c} en fonction de Z/r, où *r* représente le rayon ionique du métal et Z la valence de l'ion (prise égale à 1, 2 ou 3 selon qu'il s'agit d'un élément alcalin, d'un alcalino-terreux ou d'un lanthanide).

Les points expérimentaux se placent sensiblement sur deux droites passant par le point relatif à la valeur de la distance carbone-carbone dans le graphite pur déterminée selon la même méthode (1) soit :

$$a\,(\text{graphite})\,(\text{Å}) = 4{,}259 \pm 0{,}001,$$

d'où

$$d_{c-c}\,(\text{graphite})\,(\text{Å}) = 1{,}420.$$

Les deux droites correspondent respectivement aux composés MC_8 et MC_6. Les paramètres des équations (1) et (2) ont été déterminés en comparant par la méthode des moindres carrés les formules et les résultats expérimentaux :

(1) $$\text{Composés } MC_8 : d_{c\text{-}c}(\text{Å}) = 1{,}420 + 0{,}032\,26\,\frac{Z}{r}.$$

(2) $$\text{Composés } MC_6 : d_{c\text{-}c}(\text{Å}) = 1{,}420 + 0{,}019\,58\,\frac{Z}{r}.$$

Les valeurs des distances figurant dans le tableau I ont été calculées à partir de ces relations.

TABLEAU II

Système graphite-potassium. Variation de distance carbone-carbone en fonction du stade

Composé	$d_{c\text{-}c}$ (Å) calculée (1)	$d_{c\text{-}c}$ (Å) expérimentale (2)	$d_{c\text{-}c}$ (Å) calculée (2)
KC_8	1,432 1	1,432 04	$1{,}431\,6_0$
KC_{24}	1,424 8	1,425 92	$1{,}425\,9_5$
KC_{36}	1,423 6	1,424 0	$1{,}424\,0_7$
KC_{48}	1,423 0	1,423 05	$1{,}423\,1_3$
KC_{60}	1,422 6	1,422 67	$1{,}422\,5_8$
KC_{72}	1,422 4	1,422 1	$1{,}422\,1_8$

(1) D'après la relation (1').
(2) D'aprés Nixon et Parry (7).

TABLEAU III

Système graphite-lithium. Variation de la distance carbone-carbone en fonction du stade

Composé	a (Å) expérimental	$d_{c\text{-}c}$ (Å) expérimentale	$_{c\text{-}c}d$(Å) calculée
LiC_6	4,305	1,435	1,434
LiC_{12}	4,288	1,429	1,427
LiC_{18}	4,28	1,426	1,425

En 1969, Nixon et Parry (7) avaient établi une relation semblable entre les $d_{c\text{-}c}$ des composés des stades 1 à 6 du potassium

$$d_{c\text{-}c}(\text{Å}) = 1{,}420\,3 + 0{,}011\,3/n,$$

où n est le rapport atomique C/K

En tenant compte de cette relation, les expressions (1) et (2) peuvent être mises sous la forme :

(1') $$d_{c\text{-}c}(\text{composé})(\text{Å}) = d_{c\text{-}c}(\text{graphite}) + \frac{0{,}258\,05}{n}\,\frac{Z}{r},$$

et

(2') $$d_{c\text{-}c}(\text{composé})(\text{Å}) = d_{c\text{-}c}(\text{graphite}) + \frac{0{,}120\,67}{n}\,\frac{Z}{r}.$$

Les distances d_{c-c} calculées à l'aide de la relation (1') à partir de la valeur $a = 1{,}421\ 14$ Å du paramètre a du graphite donné par Nixon et Parry figurent au tableau II : elles sont en bon accord avec nos déterminations expérimentales et celles calculées.

Le tableau III contient les valeurs expérimentales de d_{c-c} pour les composés graphite-lithium de divers stades ([3]) celles calculées à l'aide de la relation (2').

L'accord entre les deux types de valence est satisfaisant.

Les relations empiriques (1') et (2') permettent donc de relier la longueur d_{c-c} de la distance carbone-carbone dans les plans graphitiques à la charge et au rayon ionique du métal inséré M ainsi qu'au rapport atomique C/M. Nous cherchons à expliquer ces relations par une analyse théorique.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) D. Guérard, M. Lelaurain et A. Aubry, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.*, 98, 1975, p. 43-48.
([2]) J. Touret, *Norges geol. Unders*, 267, 1968, p. 10.
([3]) D. Guérard et A. Herold, *Carbon*, 13, 1975, p. 337-345.
([4]) D. Guérard et A. Herold, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 455.
([5]) D. Guérard et A. Herold, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 729.
([6]) D. Guérard et A. Herold, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 929.
([7]) D. E. Nixon et G. S. Parry, *J. Phys. C.* (Solid St. Phys.), 1969, 2.2, p. 1732-1741.
([8]) B. Carton, *Thèse*, Nancy, 1971, C.N.R.S. AO 5234.
([9]) M. Lelaurain, Communication privée.

D. G. et A. H. :
Laboratoire de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy I,
C.O. n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*
C. Z. :
Laboratoire de Minéralogie,
E.R.A. n° 162,
Université de Nancy I,
C.O. n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Synthèse et étude de composés fluorés du cobalt tétravalent.* Note (*) de MM. **Jean Grannec**, **Philippe Sorbe** et **Josik Portier**, présentée par M. Henri Moureu.

La phase K_2CoF_6 a pu être préparée pour la première fois sous pression élevée du fluor, elle possède une structure cubique de type K_2PtCl_6. Une étude magnétique a été entreprise.

Au cours des dernières années nous avons entrepris au laboratoire un travail d'ensemble relatif aux fluorures des éléments de transition. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la mise en œuvre de composés dans lesquels ces éléments se trouvaient à des degrés d'oxydation élevés.

C'est ainsi que des études déjà réalisées avec le cobalt, le nickel et le cuivre nous ont permis de préparer des phases de structure cryolithe Na_3MF_6 (M = Co, Ni, Cu) ([1]). Récemment nous nous sommes attachés à compléter les travaux antérieurs sur le cuivre+III en réalisant la synthèse de composés de formule A_2NaCuF_6 (A = K, Rb, Cs) et Rb_2BCuF_6 (B = Li, K) ([2]), puis sur le nickel+III grâce à la préparation de Li_3NiF_6 ([3]). Enfin nous avons pu dernièrement stabiliser le degré d'oxydation+IV du cuivre en synthétisant les phases M_2CuF_6 (M = Rb, Cs) de structure K_2PtCl_6 ([6]). Il nous a semblé intéressant d'étendre nos recherches au degré d'oxydation+IV du cobalt.

TABLEAU

Phases	a (± 0,003 Å)	d_{calc}	d_{obs} (± 0,05)	Z
K_2CoF_6	8,136	3,10	2,98	4
Rb_2CoF_6 ([7])	8,460	3,83	3,60	4
Cs_2CoF_6 ([7])	8,914	4,11	3,93	4

En effet peu d'études ont été jusqu'à ce jour consacrées à ce sujet. Cs_2CoF_6, signalé par Hoppe en 1956 ([5]), a été étudié sur le plan magnétique par Klemm et coll. ([6]) qui ont mesuré la valeur du moment magnétique effectif à 90, 195 et 294 K; ces auteurs ont montré en outre que Cs_2CoF_6 cristallisait dans le système cubique avec la structure K_2PtCl_6. Quail et Rivett ont effectué la synthèse de Rb_2CoF_6, mais ont tenté sans succès de préparer K_2CoF_6. Ils ont également étudié l'influence de la température sur les susceptibilités magnétiques de Cs_2CoF_6 et Rb_2CoF_6. Ces auteurs concluaient à un ferromagnétisme complexe avec une température de Curie supérieure à l'ambiante ([7]).

Enfin des mesures de spectroscopie électronique ont été effectuées sur Cs_2CoF_6 par Allen et Warren qui ont montré que l'ion Co^{4+} se trouvait à l'état fondamental $^2T_{2g}$ dans une configuration à spin faible ([8]).

Nous avons été amenés à approfondir les études magnétiques déjà entreprises et à tenter la synthèse de la phase K_2CoF_6.

Préparation. — Un mélange en proportions stœchiométriques de CoF_2 et d'un fluorure alcalin préalablement broyé en boîte à gants sèche est chauffé à 500°C sous 2 bar de fluor suivant le processus réactionnel

$$2\,MF + CoF_2 + F_2 \rightarrow M_2CoF_6 \qquad (M = K, Rb, Cs).$$

La réaction étant incomplète, le produit obtenu est chauffé à la même température sous une pression de 60 bar pour le césium et pour le rubidium et de 250 bar pour le potassium. Dans le cas du potassium de nombreux recuits sous fluor sont nécessaires pour éliminer totalement la phase K_3CoF_6 qui tend à se former secondairement lorsque la pression de fluor est insuffisante. Toutes ces manipulations ont été réalisées dans une unité de fluoration sous pression décrite précédemment ([3]).

Les composés obtenus sont de couleur orange et très hygroscopiques. Sous vide ils ont tendance à perdre du fluor dès la température ambiante. Cette instabilité exige des précautions exceptionnelles dans la manipulation des produits obtenus.

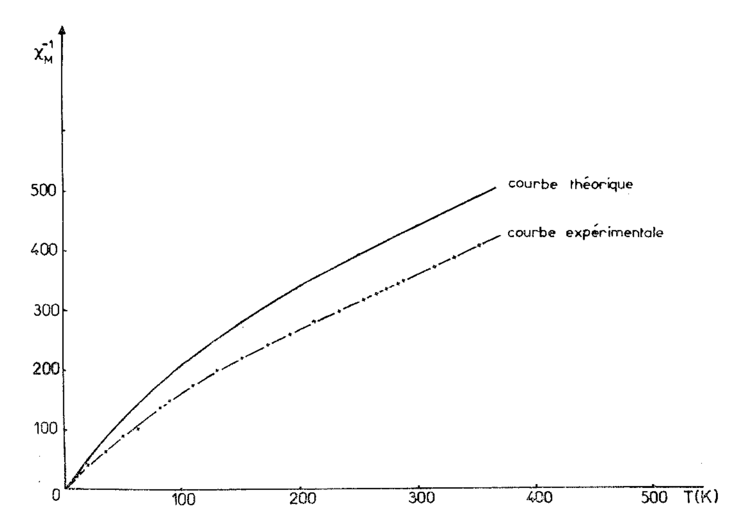


Fig. 1. — Variation de la susceptibilité molaire de Cs_2CoF_6 avec la température.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — A température ordinaire, les phases M_2CoF_6 (M = K, Rb, Cs) cristallisent dans le système cubique avec la structure K_2PtCl_6 (O_h^5, $F\,m\,3\,m$). Les données cristallographiques sont rassemblées au tableau.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures magnétiques ont été réalisées sur Cs_2CoF_6 à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type « Foner » de 4,2 à 77 K et d'une balance de Faraday de 77 à 350 K, température à partir de laquelle le produit commence à se décomposer. La figure 1 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire χ_M^{-1} en fonction de la température. Nous avons représenté également la variation de χ_M^{-1} en fonction de la température correspondant au modèle de Van Vleck et Kotani pour un ion possédant une structure électronique d^5 à spin faible (terme fondamental $^2T_{2g}$) ([9]). Dans ce cas le moment magnétique effectif est donné par la formule

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3x+8(1-e^{-3x/2})}{x(1+2e^{-3x/2})},$$

avec : $x = \lambda/kT$, λ étant la constante de couplage spin-orbite, égale pour le cobalt+IV à $650\ cm^{-1}$ ([10]).

Les courbes expérimentale et théorique ont une allure voisine. Cependant les moments magnétiques effectifs observés sont sensiblement plus élevés que les moments calculés ($\mu_{exp\ 300K} = 2{,}59\ \mu_B$; $\mu_{calc\ 300K} = 2{,}33\ \mu_B$). Ils sont cependant très différents du moment que posséderait le cobalt+IV pour une configuration à spin élevé (terme fondamental $^6A_{1g}$) ($\mu_{eff} = 5{,}92\ \mu_B$). *A priori* on ne pourrait exclure cependant une transition spin faible → spin fort analogue à celle observée pour le nickel+III [(1), (3)]. L'étude spectroscopique de Allen et Warren ne permettait pas d'ailleurs d'éliminer totalement à température croissante cette possibilité (8). Nous avons tenté d'expliquer la valeur relativement élevée

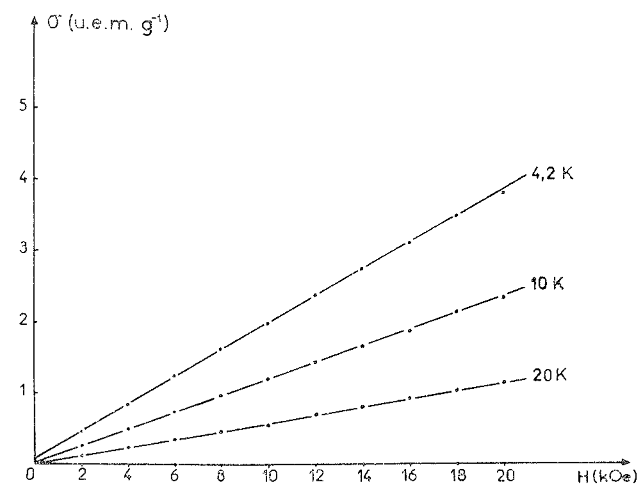


Fig. 2. — Variation de l'aimantation avec le champ magnétique appliqué à 4,2, 10 et 20 K.

du moment effectif par la présence d'un certain nombre n d'ions à spin fort. n peut être calculé à l'aide de l'expression

$$n = \frac{\chi_M T - C_{L.S.}}{C_{H.S.} - C_{K.S.}},$$

$C_{H.S.}$ et $C_{L.S.}$ étant les constantes de Curie à spins fort et faible qui varient avec la température comme le carré du moment magnétique effectif.

Mais la variation de n en fonction de la température ne suit pas une évolution du type Boltzmann de la forme $n = e^{-\Delta W/kT}$ qui caractériserait une transition spin faible → spin fort lorsque la température augmente.

Nous n'avons pas retrouvé le comportement ferromagnétique signalé par Quail et Rivett. La figure 2 montre sans ambiguïté que la susceptibilité magnétique est indépendante du champ jusqu'à 4,2 K. Les résultats des auteurs précédents sont vraisemblablement la conséquence d'une décomposition de l'hexafluorure suivant le schéma réactionnel

$$6\,Cs_2CoF_6 \;\rightarrow\; 4\,Cs_3CoF_6 + 2\,CoF_3 + 3\,F_2\nearrow\,;$$

CoF_3 possède un ferromagnétisme faible au-dessous de 460 K qui expliquerait la variation de la susceptibilité observée en fonction du champ.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Supplément 1976, p. 119.

(2) J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 45.

(3) J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, *J. Fluorine Chem.*, 6, 1975, p. 267.

(4) P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 663.

(5) R. Hoppe, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1956, p. 569.

(6) W. Klemm, W. Brandt et R. Hoppe, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 308, 1961, p. 179.

(7) J. W. Quail et G. A. Rivett, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 2447.

(8) G. C. Allen et K. D. Warren, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1902.

(9) T. M. Dunn, D. S. MacClure et R. G. Pearson, *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper International Student Reprints, 1965, p. 67.

(10) B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, 1967, p. 60.

(11) J. Grannec, P. Sorbe, B. Chevalier, J. Etourneau et J. Portier, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 915.

Laboratoire de Chimie du Solide
du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Mise en évidence du couplage ferroélastique-ferroélectrique dans un cristal de structure « bronzes de tungstène quadratiques ».* Note (*) de MM. **Brahim Elouadi** et **Jean Ravez**, présentée par M. Henri Moureu.

Les cristaux de composition $Pb_{2,07}K_{0,56}Nb_{0,91}Ta_{4,15}O_{15}$ et de structure « bronzes de tungstène quadratiques » comportent deux transitions de phase : ferroélastique-ferroélectrique $\xrightarrow{371\,K}$ ferroélastique-paraélectrique $\xrightarrow{658\,K}$ paraélastique-paraélectrique. Le basculement des domaines ferroélastiques à 298 K par application d'un champ électrique montre sans ambiguïté l'existence d'un couplage ferroélastique-ferroélectrique.

Les matériaux de structure « bronzes de tungstène quadratiques » contenant des atomes alcalins et alcalino-terreux comportent des propriétés ferroélastiques-ferroélectriques découplées [(1) à (3)]. Nous avons montré récemment que l'introduction d'ions Pb^{2+} devait entraîner un couplage partiel ferroélastique-ferroélectrique : une symétrie orthorhombique provenant d'une légère distorsion de la maille élémentaire quadratique apparaît, l'axe polaire s'oriente suivant $O\,y$ et le passage d'un état ferroélastique stable à l'autre est susceptible de s'effectuer par rotation de la polarisation de 90° dans le plan $x\,O\,y$ sous l'influence du champ électrique (4).

En fait H. Francombe et B. Lewis d'une part, J. Nakano et T. Yamada d'autre part, avaient signalé cependant lors d'études effectuées sur les phases $PbNb_2O_6$ et $Pb_2KNb_5O_{15}$ que, malgré l'application de champs très élevés, la rotation de la polarisation n'avait pu être observée à 298 K [(5), (6)]. Les échecs de ces auteurs peuvent être imputés :

— aux températures de Curie ferroélectriques élevées ($T_{C\,PbNb_2O_6} = 843$ K et $T_{C\,Pb_2KNb_5O_{15}} = 683$ K) impliquant, à 298 K, des champs de basculement dont l'intensité deviendrait supérieure à celle des champs de claquage;

— aux fortes déformations spontanées $e_S = (b-a)/(b+a)$ à 298 K ($e_{S_{PbNb_2O_6}} = 87.10^{-4}$ et $e_{S_{Pb_2KNb_5O_{15}}} = 61.10^{-4}$), qui résultent elles-mêmes des valeurs élevées de T_C et qui rendent difficile le passage d'un état ferroélastique à l'autre.

Il nous a donc semblé judicieux d'abaisser la température de Curie T_C. Le procédé choisi est la substitution niobium-tantale qui entraîne des chutes importantes de T_C [(7), (8)]. Nous avions d'ailleurs déjà attiré l'attention sur l'intérêt que présentaient les phases du système $Pb_2KNb_5O_{15}$-$Pb_2KTa_5O_{15}$ pour lesquelles T_C pouvait être abaissé de 683 à 225 K (4). Nous nous sommes ainsi proposé de vérifier l'existence du couplage ferroélastique-ferroélectrique pour des monocristaux de niobotantalate de plomb-potassium.

Les cristaux utilisés ont été préparés en collaboration avec J. P. Chaminade par la méthode de croissance en flux (9). Ils sont transparents et de dimensions approximatives $1 \times 1 \times 3$ mm³. La composition a été précisée par une série de dosages par absorption atomique :

$$Pb_{2,07\,(\pm 0,02)}K_{0,560\,(\pm 0,005)}Nb_{0,91\,(\pm 0,03)}Ta_{4,15\,(\pm 0,12)}O_{15}.$$

Ils cristallisent à 298 K dans le système orthorhombique ($mm\,2$) avec les paramètres :

$$a = 17,76 \pm 0,01\,\text{Å}; \quad b = 17,79 \pm 0,01\,\text{Å}; \quad c = 7,804 \pm 0,005\,\text{Å}.$$

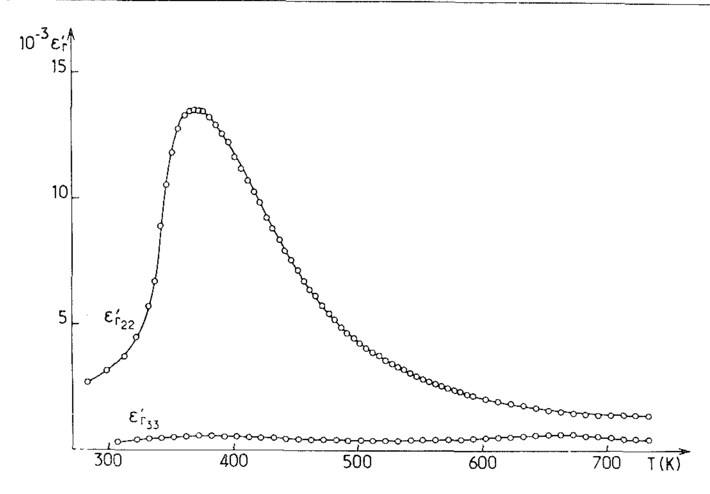


Fig. 1. — Variation des constantes diélectriques $\varepsilon'_{r_{22}}$ et $\varepsilon'_{r_{33}}$ avec la température.

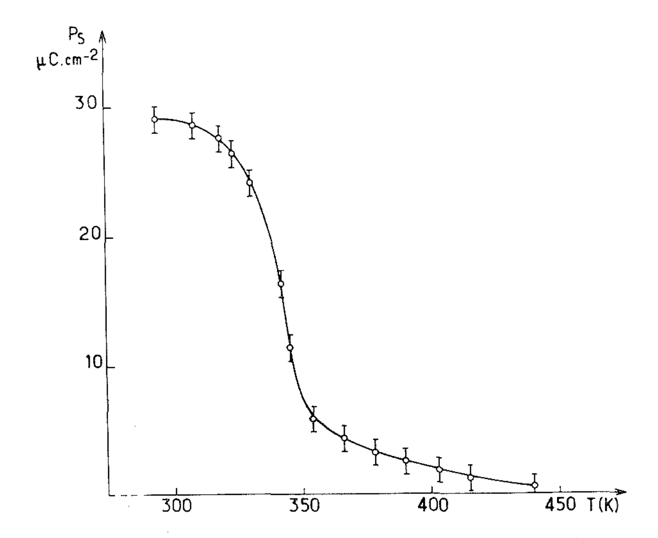


Fig. 2. — Variation de la polarisation spontanée avec la température.

Des mesures diélectriques et pyroélectriques ont permis de déterminer l'évolution thermique des constantes diélectriques relatives réelles et de la polarisation spontanée qui est dirigée suivant O y (*fig.* 1 et 2). Ces variations nous amènent à conclure que :

— la température de Curie ferroélectrique est $T_C = 371 \pm 5$ K;

— la transition ferroélectrique-paraélectrique est diffuse (pic de $\varepsilon'_{r_{22}}$ très large et queue de polarisation spontanée dans la région paraélectrique);

— le léger maximum de $\varepsilon'_{r_{33}}$ à 658 ± 10 K correspond vraisemblablement à une transition de phase dans le domaine paraélectrique.

Des mesures de biréfringence en fonction de la température ont été effectuées en collaboration avec A. Levasseur [9]. La valeur de $\Delta n_{ab\,(298\,K)} = (18,1 \pm 0,1)\,10^{-3}$ diminue fortement par élévation de la température et s'annule à 658 K. Cette température coïncide donc avec la disparition des propriétés biaxiales, donc ferroélastiques.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de caractériser la nature des deux transitions :

orthorhombique		orthorhombique		quadratique
biaxe	$\xrightarrow{371\,K}$	biaxe	$\xrightarrow{658\,K}$	uniaxe
ferroélastique		ferroélastique		paraélastique
ferroélectrique		paraélectrique		paraélectrique

Une observation au microscope en lumière polarisée montre que les cristaux comportent à 298 K deux types de domaines ferroélastiques, orientés à 90° suivant O x et O y. L'application d'un champ électrique continu de 17 kV.cm^{-1} selon O y permet le basculement des domaines initiallement orientés dans la direction O x et donne ainsi naissance à un cristal monodomaine. De plus, à partir du cristal ainsi polarisé l'application selon O x d'un champ électrique de même intensité entraîne le basculement de 90° de l'ensemble des domaines dans la direction O x, sans que soit altéré l'état monodomaine du cristal.

Nous avons ainsi vérifié expérimentalement que le passage d'un état ferroélastique ($b > a$) à l'autre ($a > b$) peut être réalisé à l'aide d'un champ électrique, qui est donc susceptible de remplacer une contrainte mécanique externe. Cette constatation implique que les propriétés ferroélastiques et ferroélectriques sont couplées. Nos cristaux se prêtent à une éventuelle utilisation pour la réalisation de mémoires ou de portes optiques [10].

Ce travail fera l'objet d'un mémoire detaillé à la revue *Ferroelectrics*.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) S. C. Abrahams, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 881.

(2) S. C. Abrahams et E. T. Keve, *Ferroelectrics*, 2, 1971, p. 129.

(3) J. C. Toledano, *Ann. Téléc.*, 29, 1974, p. 249.

(4) J. Ravez et B. Elouadi, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 1249.

(5) M. H. Francombe et B. Lewis, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 696.

(6) J. Nakano et T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, 46, 1975, p. 2361.

(7) J. Ravez, A. Perron et J. P. Chaminade, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1450.

(8) J. P. Chaminade, A. Perron, J. Ravez et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1972, p. 3751.

(9) J. Ravez, B. Elouadi, J. P. Chaminade, A. Levasseur et P. Hagenmuller, *Ferroelectrics* (en cours de parution).

(10) Nous exprimons notre gratitude à MM. J. P. Chaminade et A. Levasseur pour leur collaboration. Nous avons eu également de fructueuses discussions avec M. R. von der Mühll et MM. J. C. Toledano et J. Schneck du C.N.E.T. de Bagneux.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Une méthode générale de prévision théorique du taux d'avancement critique au point de gélification. Application aux systèmes multidimensionnels d'ordre* I. Note (*) de MM. **Dominique Durand** et **Claude-Marcel Bruneau**, transmise par M. Georges Champetier.

En adoptant comme critère physicochimique d'apparition de la gélification, la formation dans le milieu réactionnel d'une macromolécule géante, unique et seule susceptible par la suite de se cycliser, on établit une nouvelle méthode générale permettant de déterminer d'une manière directe et simple le taux d'avancement critique au point de gélification pour des systèmes très variés. Cette méthode est appliquée au cas des systèmes multidimensionnels d'ordre I, c'est-à-dire constitués de monomères de fonctionnalités variées porteurs de sites identiques, une liaison pouvant s'établir entre deux sites quelconques.

Parmi les caractéristiques essentielles de l'évolution d'un polymère non linéaire, le taux d'avancement auquel apparaît la gélification constitue un paramètre privilégié. Depuis les premiers travaux de Flory ([1]), Stockmayer ([2]), un certain nombre d'auteurs, en particulier Gordon ([3]), ont proposé diverses théories permettant d'interpréter ce phénomène en tenant compte de certains aspects tels que les réactions de cyclisation, la non équiréactivité des sites, les effets de dilution, etc.

En raisonnant sur un système à sites équiréactifs et à concentration infinie, nous pouvons décrire le processus de gélification de la façon suivante : avant la gélification, comme nous l'avons montré ([4]), il n'y a pas de cyclisation et les molécules peuvent être représentées graphiquement par des arbres. Au point de gélification, la forêt moléculaire devient statistiquement hétérogène, elle est alors constituée de deux phases : d'une part une phase *gel* formée par une macromolécule unique, infinie, et non encore cyclique, et d'autre part, une phase *sol* formée par une infinité de molécules finies réparties selon une certaine distribution moléculaire. Au-delà du point de gel, la macromolécule-gel continue de croître au dépend des molécules de la fraction sol; il se produit également des réactions intramoléculaires dans la fraction gel; par contre, les molécules de la fraction sol restent toujours non cycliques.

Le modèle mathématique ([4]) que nous avons développé permet de décrire l'évolution structurale de divers systèmes macromoléculaires et en particulier, de déterminer les équations de transition critique par une méthode beaucoup plus directe et générale que les théories précédentes. Nous pouvons ainsi étudier des systèmes très variés quant à la fonctionnalité et à la composition de leurs unités monomères, systèmes qui n'étaient pas envisageables auparavant. Nous pouvons également prendre en considération les différences de réactivité entre les sites, qu'elles soient d'origine intrinsèque ou dues à des effets de substitution.

Dans le cadre de la présente Note, nous nous limiterons à l'étude des systèmes dits d'ordre I, c'est-à-dire constitués de monomères de fonctionnalités variées porteurs de sites équiréactifs appartenant à une espèce unique, une liaison pouvant s'établir entre deux sites quelconques.

Le modèle mathématique proposé ici comporte simultanément deux aspects : un modèle topologique (A) et un modèle stochastique (B).

(A) Dans le *modèle topologique*, nous représentons l'évolution d'un système macromoléculaire par une succession de graphes connexes appelés *graphes de soutien*. Les sommets de ces graphes représentent les sites réactifs du système. Ces derniers se répartissent en diverses classes selon la fonctionnalité des monomères qui les portent. Les *arêtes* qui lient entre eux les sommets se répartissent en deux grandes classes : (1) les *arêtes de structure* et (2) les *arêtes d'évolution.*

(1) Les arêtes de structure se divisent elles-même en deux groupes : les *liaisons de structure* qui joignent deux à deux tous les sites appartenant à un même monomère et les *non-liaisons de structure* qui groupent par paires les sites monofonctionnels.

(2) Les arêtes d'évolution se répartissent, elles aussi, en deux groupes : les *liaisons d'évolution* qui unissent deux sites ayant réagi mutuellement et les *préliaisons d'évolution* qui unissent deux sites chimiquement coréactifs, mais qui n'ont pas encore réagi à ce stade de l'évolution du système.

TABLEAU I

Représentation schématique des éléments constitutifs des graphes de soutien

Sommets		Site ●	
		Liaisons	Antiliaisons
Arêtes	Structure	——— Liaison de structure	– – – – Non-liaison de structure
	Évolution	——— Liaison d'évolution	– – – – Préliaison d'évolution

Les représentations schématiques de ces différents éléments du graphe de soutien sont données dans le tableau I.

(B) Dans le *modèle stochastique*, nous décomposons d'abord les graphes de soutien en événements élémentaires qui ne sont pas autre chose que les arêtes et les sites que nous venons de définir; ils peuvent donc être répartis, eux aussi, en différentes espèces. Puis, nous définissons un processus discret qui évolue entre états, chaque état correspondant à une espèce ou à une suite d'espèces d'événements élémentaires.

Tous les états considérés ici sont des couples arête-site. Les différentes classes d'états envisagées sont représentées dans le tableau II, j désignant un type de monomère donné caractérisé par sa fonctionnalité f_j. Nous distinguerons deux grandes classes d'états : la classe des *états liants* C^L dont les arêtes sont des liaisons (liaison de structure ou liaison d'évolution) et la classe des *états non liants* C^{NL} dont les arêtes sont des antiliaisons (non-liaison de structure ou préliaison d'évolution). Chacune de ces classes étant divisée en deux groupes selon la nature des arêtes : structure ou évolution.

Le *critère de gélification* que nous utiliserons se définit ainsi : le processus associé au système étant dans un état liant donné, nous déterminerons l'espérance moyenne de retour notée ξ dans ce même état liant, en passant par n'importe quel chemin à condition que les états traversés ne soient que des états liants; en d'autres termes, cette espérance mathématique est le nombre moyen de chemins liants entre deux états liants donnés, identiques. Il y a possibilité de formation d'une macromolécule infinie, c'est-à-dire gélifi-

cation, lorsque cette espérance moyenne de retour ξ devient égale ou supérieure à 1, c'est-à-dire, lorsque le nombre moyen de chemins liants entre deux états liants identiques devient égal ou supérieur à 1.

Considérons dès lors un système très général comportant j types de monomères différents de fonctionnalité respective f_j. Avec respectivement $m_1, \ldots, m_i, \ldots, m_j$ les nombres de moles de chaque type de monomère et $\rho_1, \ldots, \rho_i, \ldots, \rho_j$ les proportions de sites appartenant à chaque type de monomères :

$$\rho_i = m_i f_i \Big/ \sum_{i=1}^{j} m_i f_i ; \qquad \sum_{i=1}^{j} \rho_i = 1.$$

L'espérance mathématique moyenne d'atteindre l'état E_i^{LE} à partir de l'état E_k^{LE} sachant que le système ne peut se trouver initialement que dans un des états liants d'évolution qui forment l'ensemble C^{LE} s'écrit :

$$\xi_{i,k} = \rho_i (f_i - 1) p \rho_k ,$$

avec p, proportion de sites qui ont réagi parmi tous les sites.

Tableau II

Classification des états. Systèmes multidimensionnels d'ordre I

États	États de structure C^S	États d'évolution C^E
États liants C^L	C^{LS} ———— $\bullet f_j > 1$ (j)	C^{LE} ———— $\bullet f_j \geqq 1$
États non liants C^{NL}	C^{NLS} — — — — $\bullet f_j = 1$ (j)	C^{NLE} — — — — $\bullet f_j \geqq 1$

En sommant sur tous les états liants d'évolution initiaux et finals possibles, nous obtenons pour le nombre moyen de chemins liants entre deux quelconques des états liants de l'ensemble C^{LE} l'expression suivante :

$$\xi = \sum_{i=1}^{j} \Big| \sum_{k=1}^{j} \rho_i (f_i - 1) p \rho_k = p (\bar{f}_w - 1),$$

avec $\bar{f}_w$, fonctionnalité moyenne en poids de tous les monomères,

$$\bar{f}_w = \left(\sum_{i=1}^{j} \rho_i f_i \right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{j} \rho_i \right) = \left(\sum_{i=1}^{j} m_i f_i^2 \right) \Big/ \left(\sum_{i=1}^{j} m_i f_i \right).$$

Au point de gélification $\xi = 1$, d'où

(1) $$p_c = 1/(\bar{f}_w - 1).$$

Remarquons que pour qu'il y ait gélification dans un système d'ordre I, il faut et il suffit que $\bar{f}_w > 2$.

L'équation de transition critique (1) peut se mettre sous une autre forme (2) dans laquelle apparaît la proportion de branches liantes P_{BL} :

(2) $$P_{BL} = p\nu/(1 - p\delta) = 1/(\bar{F}_w - 1),$$

avec ν proportion des sites appartenant à un nœud ($\forall j,\ f_j > 2$); δ proportion des sites appartenant à une unité bifonctionnelle ($f = 2$); $\bar{F}_w$ fonctionnalité moyenne en poids des nœuds.

Or, la proportion de branches liantes n'est pas autre chose que le coefficient de branchement de Flory. Et dans le cas d'un système composé de nœuds tous identiques, la fonctionnalité moyenne en poids de nœuds se réduit à la fonctionnalité des nœuds; nous retrouvons alors l'expression classique de la condition de gélification de Flory ([1]).

En conclusion, le critère de gélification que nous avons développé ici permet de déterminer d'une manière directe et simple le taux d'avancement critique dans les systèmes d'ordre I à sites équiréactifs les plus généraux possibles. Il permet également, comme nous l'avons montré par ailleurs ([4]), de tenir compte des réactions de cyclisation et de prendre en considération la non-équiréactivité des sites, que cette différence de réactivité soit d'origine intrinsèque ou due à un effet de substitution; ces différents effets peuvent avancer ou retarder l'apparition de la gélification par rapport aux systèmes à sites équiréactifs.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, chap. 9, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.

([2]) W. H. STOCKMAYER, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 45 et 12, 1944, p. 125; *J. Polym. Sc.*, 9, 1952, p. 69 et 11, 1953, p. 424.

([3]) M. GORDON. *Proc. Roy. Soc.*, A 268, 1962, p. 240, A 292, 1966, p. 380 et A 295, 1966, p. 29; *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 604.

([4]) D. DURAND, *Thèse de doctorat d'État*, Le Mans, 1976.

Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 311,
Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de la Faculté des Sciences du Mans,
route de Laval,
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation de copolymères greffés polyoxyéthylène sur polystyrène.* Note (*) de Mme **Françoise Candau**, MM. **Faramaz Afshar-Taromi** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de copolymères greffés amphipathiques comportant des greffons hydrophiles a été menée à bien par réaction de polyoxyéthylènes « vivants » sur des polystyrènes partiellement chlorométhylés Les copolymères obtenus ont été caractérisés par les techniques appropriées et ils se sont révélés homogènes en masse et en composition.

Les copolymères greffés amphipathiques suscitent un intérêt croissant en raison de leur pouvoir émulsionnant, souvent très élevé. Pour de telles études il importe de pouvoir disposer d'échantillons aisément caractérisables, au sein desquels les fluctuations en masse et en composition soient de faible amplitude. Diverses voies [(1) à (4)] de synthèse ont été étudiées récemment avec des fortunes diverses. Dans la présente Note nous décrivons une méthode d'obtention de copolymères greffés à greffons hydrophiles sur un tronc hydrophobe qui nous paraît répondre aux critères mentionnés ci-dessus.

Le polymère-squelette auquel nous avons fait appel est le polystyrène. Le styrène se polymérise aisément par voie anionique, ce qui permet de choisir la masse moléculaire du squelette, tout en étant assuré d'une très faible polydispersité.

Les greffons hydrophiles de nos copolymères sont constitués de polyoxyéthylène; l'oxyde d'éthylène se polymérise lui aussi par voie anionique et conduit à des polymères de masse moléculaire déterminée et de faible polydispersité.

Pour créer des sites électrophiles sur la chaîne de polystyrène nous avons soumis celle-ci à une chlorométhylation partielle. La réaction s'effectue en solution dans le tétrachlorure de carbone, sous l'action d'éther chlorométhylique, en présence d'un acide de Lewis ($SnCl_4$) (5). Les sites halogénés ainsi formés sont de type benzylique, ce qui est favorable, car en présence de bases la réaction de substitution est seule à pouvoir se produire.

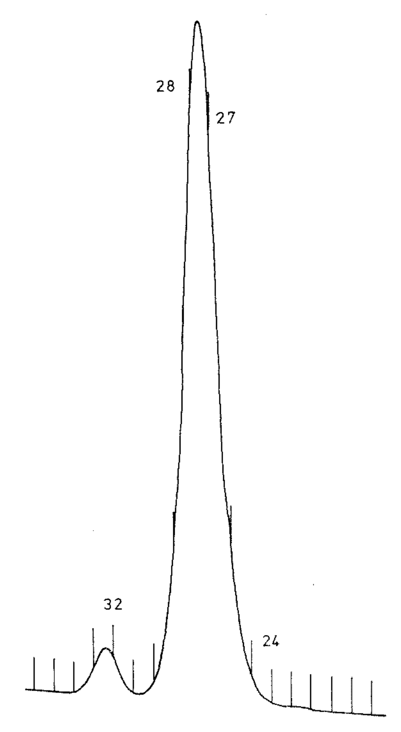
Il importait d'autre part que les chaînes de polyoxyéthylène destinées à se greffer sur le squelette partiellement chlorométhylé ne comportent qu'une seule fonction alcoolate terminale, faute de quoi des pontages pourraient se produire. Nous avons donc choisi un promoteur monofonctionnel, le diphénylméthyl-potassium qui réagit quantitativement avec l'oxyde d'éthylène par addition, selon

$$\varnothing_2 CH^- K^+ + \underbrace{CH_2 - CH_2}_{\diagdown O \diagup} \rightarrow \varnothing_2 CH - CH_2 - CH_2OK.$$

Le choix du contre-ion K^+ est dicté par le souci d'atteindre une vitesse de polymérisation raisonnable à une température de l'ordre de 20 à 30°C, en solution dans le THF, ce qui permet d'éviter le recours à des appareillages haute pression. Dans nos expériences le temps de demi-consommation du monomère était de l'ordre de 2 à 4 h.

Le greffage proprement dit consiste à faire réagir la fonction alcoolate terminale du polyoxyéthylène sur un site chlorométhylé de la chaîne de polystyrène. Cette réaction que l'on pouvait supposer être lente — bien qu'univoque — se déroule en fait en quelques

minutes. Un fin précipité de KCl se forme, que l'on élimine par filtration. Le copolymère greffé est ensuite précipité de sa solution par l'heptane, à −20°C, puis il est filtré, et séché. Afin d'atteindre des taux de greffages élevés, nous avons toujours opéré en présence d'un excès de POE.



Chromatogramme GPC du copolymère greffé polystyrène-polyoxyéthylène.
Le pic à 32,4 correspond à l'homopolymère POE n'ayant pas réagi.

L'examen par GPC du produit brut permet de connaître la proportion de POE libre dans l'échantillon. Ce POE peut être éliminé par macération du produit brut dans l'eau froide, dans laquelle il se dissout. On peut aussi recourir à une précipitation fractionnée par le système benzène-isooctane.

Voici en guise d'illustration les données relatives à l'un des copolymères greffés que nous avons préparés :

polymère squelette : M_w = 18 200, Cl = 1,92 %, soit en moyenne 9,8 unités chlorométhylées par molécule;

polyoxyéthylène : M_w = 2 100 (par diffusion de la lumière);

proportions utilisées : 30 g de polymère squelette (dans 500 ml de benzène); 34 g de polyoxyéthylène ω-alcoolate de K.

Copolymère greffé. — Le diagramme de GPC relatif au copolymère brut révèle l'existence de 4,7 % de POE homopolymère (*fig.*).

La composition du copolymère — après élimination de l'homo-POE — est déterminée à partir du spectre de RMN. La teneur pondérale en POE est de 52 %, soit un taux de greffage de 90 %, ce qui signifie que 90 % des sites chlorométhylés ont réagi.

La masse moléculaire du copolymère, déterminée par diffusion de la lumière est de 38 400. Dans l'hypothèse d'un greffage quantitatif, la valeur attendue de la masse moléculaire serait de 18 200+9,8.2 100, soit 38 800. L'accord est donc satisfaisant et il témoigne de l'absence totale de couplages.

La distribution des masses moléculaires au sein de l'échantillon est très étroite, ainsi qu'en témoigne le diagramme de GPC. Comme le taux de greffage est élevé les fluctuations en composition peuvent aussi être négligées, et l'utilisation de la diffusion de la lumière pour la caractérisation du produit est donc fondée.

Il est à noter que le copolymère ne peut être précipité de sa solution par le méthanol : les greffons de POE assurent la solubilité de la molécule en dépit de la non-compatibilité du squelette avec le méthanol. Une solution du copolymère dans le THF ne peut pas non plus être précipitée par l'eau : il se forme une fine suspension d'agrégats qui ne floculent pas.

On peut donc affirmer que la réaction de Williamson appliquée au système polystyrène partiellement chlorométhylé-alcoolate de polyoxyéthylène conduit au greffage attendu, sans réactions parasites; la nature amphipathique de ce type de copolymère greffé est très nettement marquée et on peut donc attendre de ces produits des propriétés originales et des applications intéressantes, dans le domaine des émulsions et micro-émulsions en particulier.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) J. Herz, D. J. Worsfold et P. Rempp, *Europ. Polym. J.*, suppl., 453, 1969.
(2) H. Barth et W. V. Bonin, *Makromol. Chem.*, 57, 1962, p. 74.
(3) A. Thierry et A. Skoulios, *Makromol. Chem.*, 177, (2), 1976, p. 319.
(4) J. Selb, G. Delmas, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1017.
(5) F. Candau et P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 122, 1969, p. 15.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C.N.R.S.,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure atomique et moléculaire du tétraline-diol* 2.3 trans *antipode*. Note (*) de Mme **Marie-Claire Brianso**, présentée par M. Jean Wyart.

Le tétralinediol *trans* 2.3, $C_{10}H_{10}(OH)_2$ cristallise dans le groupe spatial $P\,2_1$ avec quatre molécules par maille; $a = 5{,}915$, $b = 28{,}307$, $c = 5{,}098$ Å, $\beta = 93{,}98°$. La structure, déterminée par méthodes directes, a été affinée jusqu'à un facteur $R = 0{,}13$.

Les deux molécules indépendantes sont semblables avec une conformation demi-chaise pour le cycle hexène; il y a un désordre dû à différentes orientations correspondant à plusieurs réseaux de liaison hydrogène possibles.

L'existence des différents types de racémiques pose divers problèmes thermodynamiques et cristallographiques. La fréquence des racémiques vrais semble indiquer qu'une structure cristalline possédant des éléments de symétrie inverse est généralement plus stable qu'une structure homochirale (énantiomorphe), dépourvue de ces éléments. Mais l'existence des conglomérats d'énantiomères montre aussi que, quelquefois, la structure homochirale est plus stable que la structure racémique qui lui correspondrait, et qui ne se forme pas.

Le cas du tétralinediol-2.3 *trans* a déjà été examiné sous certains aspects en rapport avec ces problèmes, à l'occasion d'une étude des relations éventuelles entre la symétrie moléculaire et la nature des racémiques [(1), (6)].

Ce composé est obtenu commodément par hydratation de l'époxy-2.3 tétraline par ébullition dans l'eau légèrement acide. Le racémique, F 135°, est dédoublé par estérification avec l'acide (−) camphanique, la séparation des diastéréoisomères étant extrêmement aisée. Leur saponification, suivie d'une recristallisation des diols dans le benzène, fournit les deux énantiomères optiquement purs, F 163°, $[\alpha]_{578}^{25} = \pm 99°$ (éthanol, $c = 0{,}8$).

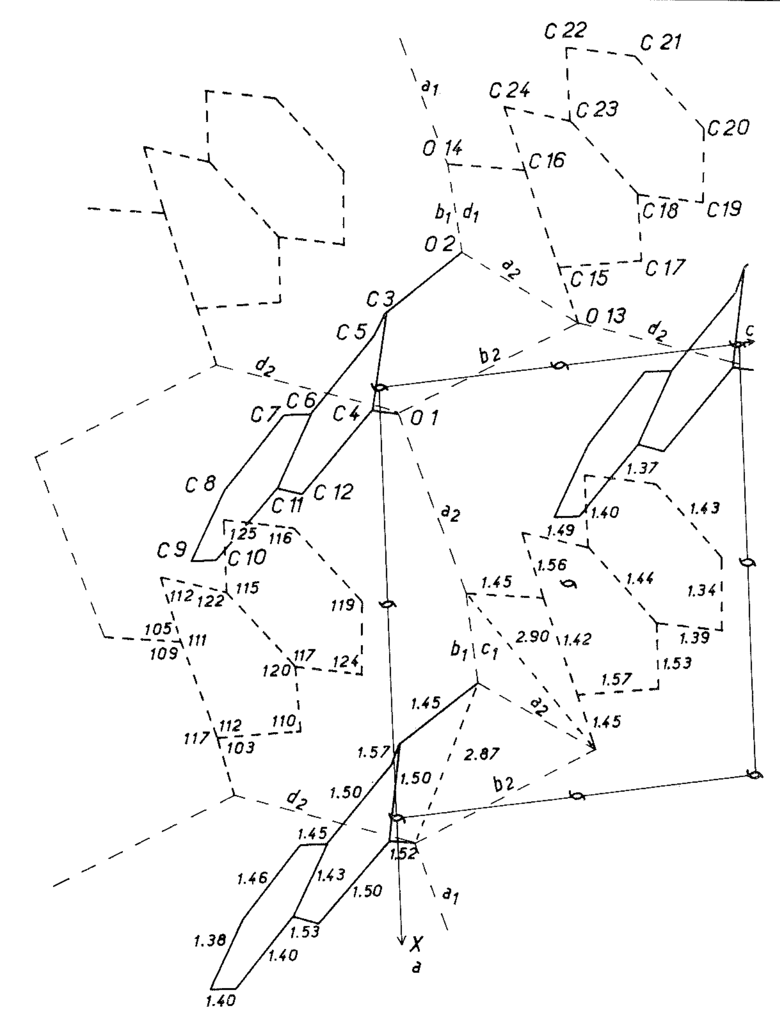
Le diagramme de fusion de mélanges de composition énantiomérique variable a été établi par microcalorimétrie différentielle. Le racémique vrai, F 135°, présente un faible domaine d'existence. Les mesures montrent aussi, à la seconde fusion, un eutectique F 130° n'apparaissant pas pour la composition du racémique, mais seulement lorsque l'un des énantiomères est en léger excès. Le diagramme suggère qu'il peut s'agir de la forme conglomérat. Cette hypothèse est en accord avec les propriétés thermodynamiques de ce système.

On calcule que l'enthalpie libre de formation du racémique vrai à partir des énantiomères cristallisés est $\Delta G = 0{,}1$ kcal/mole à 135°. Cette valeur correspond à une très faible stabilité du racémique vrai par rapport aux énantiomères.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Groupe spatial $P\,2_1$; $Z = 4$; paramètres $a = 5{,}915 \pm 0{,}005$ Å; $b = 28{,}307 \pm 0{,}010$ Å; $c = 5{,}068 \pm 0{,}005$ Å; $\beta = 93{,}98 \pm 0{,}04°$; $V = 846 \pm 10$ Å^3; densité calculée : $d_c = 1{,}228$ g.cm^{-3}.

1 102 réflexions indépendantes ont été mesurées sur diffractomètre pour des angles $\theta \leqq 55°$ avec la longueur d'onde Kα du cuivre.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE ET AFFINEMENT. — Nous avons déterminé les phases des facteurs de structure en utilisant le programme Multan (2). Après quelques essais infructueux, nous avons remarqué que la distribution moyenne des E^2 (7) dans l'espace est une fonction de l'indice k : $\langle E^2 \rangle = f(k)$



Structure de $C_{10}H_{10}(OH)_2^+$. Projection sur le plan (010). Différents réseaux de liaisons hydrogène. Distances intramoléculaires en angstroms, angles en degrés.

Cette fonction est maximale pour $k = (0, \text{modulo } 15)$ et minimale pour $k = \{(7,8), \text{modulo } 15\}$.

Nous avons donc entrepris une renormalisation des facteurs de structure en fonction de l'indice k : $k = \{(n, -n), \text{modulo } 15\}$, où $0 \leqq k \leqq 32$, $0 \leqq n \leqq 7$.

Avec ce nouveau jeu de facteurs de structure normalisés, nous avons envisagé 128 solutions parmi lesquelles 31 synthèses de Fourier, correspondant aux meilleures « figures de merit », ont été calculées; une partie de la molécule a été reconnue sur 3 d'entre elles. A partir de 8 atomes indépendants, 3 affinements de phases successifs par la formule de la tangente ont été nécessaires pour obtenir la structure. Nous avons obtenu un facteur R = 15 % sur les F_{obs} les plus grands en affinant chaque molécule comme un solide rigide

indéformable ayant six degrés de liberté ([3]). Un affinement plus général effectué sur l'ensemble des F_{obs} en libérant tous les atomes et en leur affectant un facteur de température isotrope donne un facteur R = 30 %. Les molécules déformées, les facteurs d'agitation thermique faibles ou négatifs suggéraient un désordre moléculaire. Celui-ci a été mis en évidence en effectuant une synthèse de Fourier différence : des atomes sont apparus sur des positions proches des positions initiales.

TABLEAU

Coordonnées atomiques des molécules moyennes

Atome	x	y	z	β (Å²)	Atome	x	y	z	β (Å²)
O1......	0,056 2	0,243 3	0,056 3	3,249	O13......	0,901 1	0,210 3	0,557 4	4,750
O2......	−0,286 1	0,305 8	0,229 5	3,701	O14......	0,488 5	0,214 5	0,215 7	3,347
C3......	−0,164 6	0,317 3	−0,000 2	2,163	C15......	0,741 0	0,171 9	0,502 3	2,814
C4......	0,069 6	0,296 7	0,020 5	2,147	C16......	0,510 1	0,184 2	0,447 6	1,798
C5......	−0,142 9	0,372 6	0,007 4	1,632	C17......	0,770 4	0,139 7	0,753 8	1,856
C6......	0,032 3	0,388 3	−0,174 8	1,720	C18......	0,610 5	0,098 7	0,739 1	2,054
C7......	0,022 7	0,437 0	−0,262 4	3,114	C19......	0,638 9	0,060 2	0,907 5	4,516
C8......	0,184 7	0,455 1	−0,442 9	3,018	C20......	0,484 9	0,025 6	0,923 9	3,091
C9......	0,355 1	0,425 1	−0,510 7	3,127	C21......	0,284 1	0,025 3	0,749 6	4,496
C10......	0,353 9	0,376 8	−0,446 9	3,549	C22......	0,257 2	0,063 0	0,581 2	1,915
C11......	0,194 7	0,357 9	−0,284 4	2,294	C23......	0,411 4	0,100 1	0,558 8	2,336
C12......	0,203 1	0,305 1	−0,217 2	1,227	C24......	0,361 7	0,140 0	0,372 1	1,800

Sur la position initiale de chaque molécule nous avons placé deux molécules décalées selon les indications des sections de Fourier, et dont les distances interatomiques avaient été idéalisées; nous avons affiné séparément les molécules superposées en assimilant chacune d'elles à un solide indéformable et en leur affectant le même poids.

Le facteur R a pris la valeur de 20 % pour l'ensemble des F_{obs}, et le facteur moyen d'agitation thermique est devenu positif. L'introduction d'un facteur de température individuel pour chaque atome a donné un facteur R de 18 % pour l'ensemble des F_{obs} et de 13 % pour les F_{obs} tels que la mesure de l'intensité soit supérieure à 2 fois celle du fond continu.

Les distances et les angles intramoléculaires de chaque molécule (*fig.*) sont les valeurs des distances et des angles de la molécule moyenne dont les coordonnées ont été relevées sur les séries de Fourier (tableau).

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — Les deux molécules indépendantes, d'angles et de distances très voisines, présentent la conformation attendue lors des études d'absorption infrarouge ([5]) : le cycle hexène a la forme demi-chaise. Tous les atomes appartiennent à un même plan excepté les atomes de carbone, liés aux atomes d'oxygène; les liaisons C3—C4 et C15—C16 effectuent une rotation d'environ 30° par rapport au plan moyen des autres atomes. Les atomes d'oxygène sont en position relative favorable à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise la conformation précédente.

La structure peut se décrire comme un empilement de plans moléculaires, déduits les uns des autres par l'axe binaire hélicoïdal : la cohésion entre les plans moléculaires est assurée par des liaisons de Van der Waals entre atomes d'hydrogène.

Chaque plan moléculaire, de réseau de base $(\vec{a}, \vec{c})$ contient deux molécules indépendantes liées entre elles et avec leurs voisines translatées par un réseau de liaison hydrogène. Puisqu'il existe une liaison hydrogène intramoléculaire, chaque molécule ne peut être en contact qu'avec deux autres molécules. Or il existe 5 distances entre atomes d'oxygène comprises entre 2,74 et 3,30 Å. Nous pouvons alors définir trois réseaux de liaisons hydrogène (notées *a*, *b* et *c*) distincts qui coexistent de manière aléatoire dans le cristal. La molécule possède une liaison hydrogène intramoléculaire; étant donné la symétrie binaire de la molécule, le pont hydrogène intramoléculaire peut être effectué indifféremment avec l'un ou l'autre des groupements O—H, l'autre intervenant dans la liaison hydrogène intermoléculaire. Ainsi, en supposant que chaque système est statique et indépendant, il y a six arrangements moléculaires distincts possibles qui coexistent. La représentation de ces différentes possibilités par la localisation de deux positions extrêmes de chaque atome n'est qu'un modèle statique très simplifié.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) A. Collet, M. J. Brienne et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1972, p. 127.
(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Act. Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.
(3) M. Vallino, *J. Org. Metal. Chem.*, 20, 1969, p. 1.
(4) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, O.R.F.L.S., Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A., 1962.
(5) Md. Erfan Ali et L. N. Owen, *Rev. Trav. Chem.*, 1968, p. 1066.
(6) Les cristaux ont été fournis par A. Collet (Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, Paris).
(7) Facteurs de structure normalisés au carré.

Laboratoire
de Minéralogie et Cristallographie
associé au C.N.R.S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *Place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau composé oxyfluoré du brome : Le trifluorure monoxyde de brome* $BrOF_3$. Note de MM. **Roland Bougon** et **Tue Bui Huy**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous rapportons ici la préparation et les résultats de l'étude préliminaire d'un nouveau composé, le trifluorure monoxyde de brome $BrOF_3$. Ce composé est préparé par déplacement à partir de l'oxo-tétrafluorobromate de potassium. Quelques propriétés caractéristiques et données spectroscopiques de $BrOF_3$ sont données. Le spectre Raman du liquide est en accord avec une symétrie moléculaire de type Cs.

Nous envisagions dans une Note précédente ([1]), les possibilités d'existence du trifluorure monoxyde de brome $BrOF_3$. Cette molécule a été effectivement isolée et cette Note relate quelques déterminations préliminaires de ses propriétés ainsi que la méthode de préparation utilisée.

TABLEAU

Spectre vibrationnel de $BrOF_3$

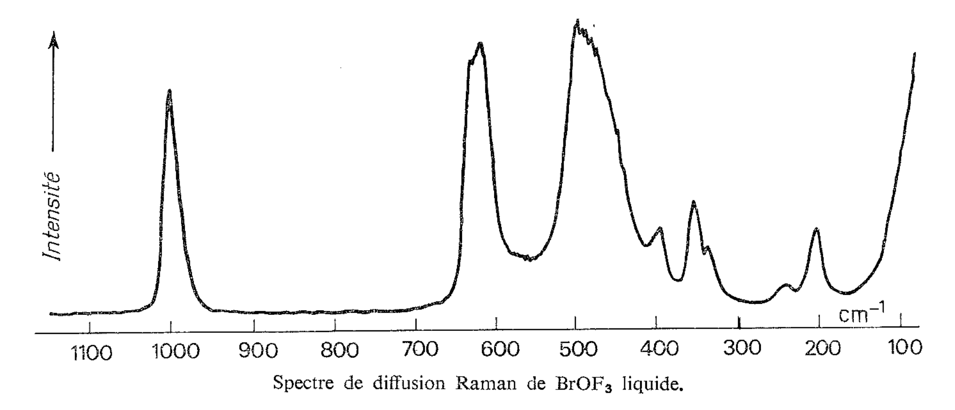
Raman ([a]) (liquide)	Int. rel.	Infrarouge [([a]), ([b])] (gaz)	Attribution dans le groupe Cs	Mode approximatif de vibration
1 002 (P)	(7,3)	995 m	ν_1 (A')	Elong. sym (BrO)
621 (P)	(9,1)	–	ν_2 (A')	Elong. (BrF eq)
489 (P)	(10)	–	ν_3 (A')	Elong. sym ($F_{ax}BrF_{ax}$)
351	(3,8)	–	ν_4 (A')	Pincement sym. (OBrF eq)
242	(0,5)	–	ν_5 (A')	Déformation sym. ($F_{ax}BrF_{ax}$) hors du plan ($F_{ax}BrF_{ax}$)
202	(2,1)	–	ν_6 (A')	Déformation sym ($F_{ax}BrF_{ax}$) dans le plan ($F_{ax}BrF_{ax}$)
–	–	596 ep; 605, 613 F	ν_7 (A'')	Elong. asym ($F_{ax}BrF_{ax}$)
396	(2,6)	–	ν_8 (A'')	Balancement (OBrF eq)
334	(1,8)	–	ν_9 (A'')	Torsion

([a]) fréquences exprimées en cm^{-1} ; ([b]) domaine d'exploration limité vers les basses fréquences par l'absorption des fenêtres en AgCl de la cuve à gaz.

1. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'appareillage utilisé et la méthode de préparation de l'oxotétrafluorobromate de potassium ont été décrits précédemment ([1]). Pour déplacer la molécule $BrOF_3$ de l'oxotétrafluorobromate, on a fait réagir en milieu BrF_5 l'hexa-fluoroarseniate de dioxygenyle O_2AsF_6. Ce dernier composé est préparé selon la méthode de Shamir et Binenboym ([2]) et avec un appareillage décrit par ailleurs ([3]). Dans une préparation type 3,01 mmoles de $KBrOF_4$ et 2,82 mmoles de O_2AsF_6 sont introduits en boîte sèche dans un tube en « Kel-F » de diamètre intérieur 4 mm préalablement dégazé et prétraité avec BrF_5 liquide.

Le mélange des solides est dégazé pendant quelques minutes puis 2,5 g de BrF_5 précédemment purifié et stocké sur NaF sont introduits par condensation à −196°C sur le mélange des deux solides. Le tube est réchauffé lentement à la température ambiante puis est mis en agitation. Périodiquement il est refroidi à −196°C et pompé pour éliminer l'oxygène et le fluor formés.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé, les produits volatils à la température ambiante sont transférés par distillation dans un deuxième tube en « Kel-F » préalablement dégazé et prétraité comme le premier. Le BrF_5 du milieu réactionnel est éliminé par pompage du mélange de ce tube refroidi entre -30 et -40°C. L'élimination complète du BrF_5 est contrôlée par spectrométrie RMN du ^{19}F. Le liquide résiduel analysé comme étant



Spectre de diffusion Raman de $BrOF_3$ liquide.

$BrOF_3$ est décrit ci-dessous. Le solide résiduel du premier tube analysé par spectrométrie Raman est constitué de $KAsF_6$ et de l'excès de $KBrOF_4$ introduit. Le bilan de la réaction peut s'écrire de la sorte :

$$O_2AsF_6 + KBrOF_4 \rightarrow KAsF_6 + BrOF_3 + O_2 + 1/2\,F_2.$$

2. Résultats et discussion. — (*a*) *Synthèse.* — Le déplacement du composé $BrOF_3$ à partir d'un de ses sels, formé ici à partir de la base KF, est envisageable soit par action d'un acide plus fort, soit par décomposition thermique.

Dans le premier cas, on est gêné par le caractère amphotère du $BrOF_3$, en effet celui-ci peut également se combiner avec un acide fort tel AsF_5 pour donner le sel dérivé correspondant à la fonction basique de $BrOF_3$: $BrOF_2^+AsF_6^-$. La décomposition thermique quant à elle est rendue délicate par la stabilité thermique de $KBrOF_4$ (température de début de décomposition voisine de 185°C) ([1]). La méthode utilisée a permis d'éviter ces écueils et d'obtenir un produit très pur.

(*b*) *Propriétés du* $BrOF_3$. — Ce composé très réactif vis-à-vis de l'eau, est un liquide incolore modérément stable à la température ambiante, sa pression de vapeur est inférieure à 5 mmHg à 25°C. L'origine de la très faible pression de vapeur provient certainement d'une forte association des molécules à l'état condensé. Ceci est d'ailleurs corroboré par l'allure du spectre Raman du liquide (voir *fig.*) dont certaines des raies sont larges et présentent une très forte dissymétrie.

Le spectre Raman du liquide présente les raies indiquées dans le tableau et la figure. A cause de la très faible pression de vapeur du $BrOF_3$, avec une cuve de longueur 10 cm et à la température ambiante, deux vibrations seulement sont observables dans le spectre infrarouge.

L'attribution donnée est basée sur des comparaisons avec des ions ou molécules apparentés. Le spectre vibrationnel est en accord avec une symétrie Cs de la molécule, c'est-à-dire une bipyramide trigonale, dans laquelle par une analogie avec la structure proposée par

Christe et Curtis ([4]) pour la molécule $ClOF_3$, le plan équatorial comprendrait la paire d'électrons libres, l'atome d'oxygène et un atome de fluor, les deux autres atomes de fluor, plus ioniques, se trouvant chacun en position apicale.

Le spectre RMN du ^{19}F réalisé sur le liquide pur et sur le composé en solution dans BrF_5 n'a pas permis de confirmer cette structure, puisque une seule raie est observable. Probablement à cause des mécanismes d'échanges les fluors de $BrOF_3$ sont tous équivalents à l'échelle de temps de la RMN (observations faites à 56,4 MHz et de l'ambiante jusqu'à -40°C). A $+10$°C la raie observée de largeur à mi-hauteur 35 Hz se situe à -164.10^{-6} par rapport a $CFCl_3$ pris comme référence externe. Lorsque $BrOF_3$ est mis en solution dans l'acétonitrile la raie est déplacée vers les champs forts : -147.10^{-6} à $+10$°C pour une solution $\sim 10\,\%$ molaire. Ceci indique une solvatation importante, la densité électronique sur les atomes de fluor doit se trouver augmentée par suite de l'influence du doublet de l'azote de CH_3CN sur la sphère de coordination du brome. Cette influence d'une base comme CH_3CN est d'ailleurs bien en accord avec le caractère acide de $BrOF_3$.

Pour résumer, on a mis en évidence une nouvelle molécule probablement très associée à l'état condensé, propriété certainement en rapport avec le caractère amphotère marqué de cette molécule.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) R. Bougon, T. Bui Huy, P. Charpin et G. Tantot, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 71.
([2]) J. Shamir et J. Binenboym, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 1968, p. 37.
([3]) C. Naulin et R. Bougon, *J. Chem. Phys.*, 64, n° 10, 1976, p. 4155.
([4]) K. Christe et E. C. Curtis, *Inorg. Chem.*, II, 1972, p. 2196.

C.E.A., Division de Chimie,
Département de Génie isotopique,
B.P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'introduction de glycine dans le réseau apatitique.*
Note (*) de MM. **Christian Rey**, **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, transmise par M. Georges Champetier.

Les apatites phosphoplombeuses possèdent la propriété de fixer au cours de leur synthèse le plus simple des acides aminés, la glycine. Plusieurs arguments physicochimiques conduisent les auteurs à proposer une localisation de la glycine dans les tunnels de la structure apatitique.

On sait que les tissus calcifiés sont formés de deux constituants : un constituant organique, collagène ou plus rarement kératine, et un constituant minéral à structure d'apatite. De nombreux travaux ont démontré l'existence, entre ces constituants, de

TABLEAU

Teneur de la solution en glycine (g/100ml)	Paramètres cristallographiques $a \pm 0,003$ Å	$c \pm 0,004$	Pb/P atomique $\pm 0,02$	Teneur de l'apatite en glycine (% pondéral) $\pm 0,05$
25	9,897	7,415	1,62	0,93
20	9,894	7,414	1,62	0,89
15	9,892	7,417	1,62	0,75
10	9,890	7,418	1,61	0,69
5	9,881	7,420	1,64	0,51
0	9,873	7,426	1,65	0
Hydroxyapatite (d'après Wright [4])	9,868	7,430	–	–

relations étroites, qui se manifestent, en particulier, par des similitudes morphologiques [[1], [2]]. Toutefois aucune précision n'a pu, jusqu'à présent, être fournie quant à la nature exacte de ces relations. Cet échec est essentiellement dû aux difficultés d'étude des tissus calcifiés; la partie minérale des os notamment étant très mal cristallisée et très difficile à séparer de la partie organique.

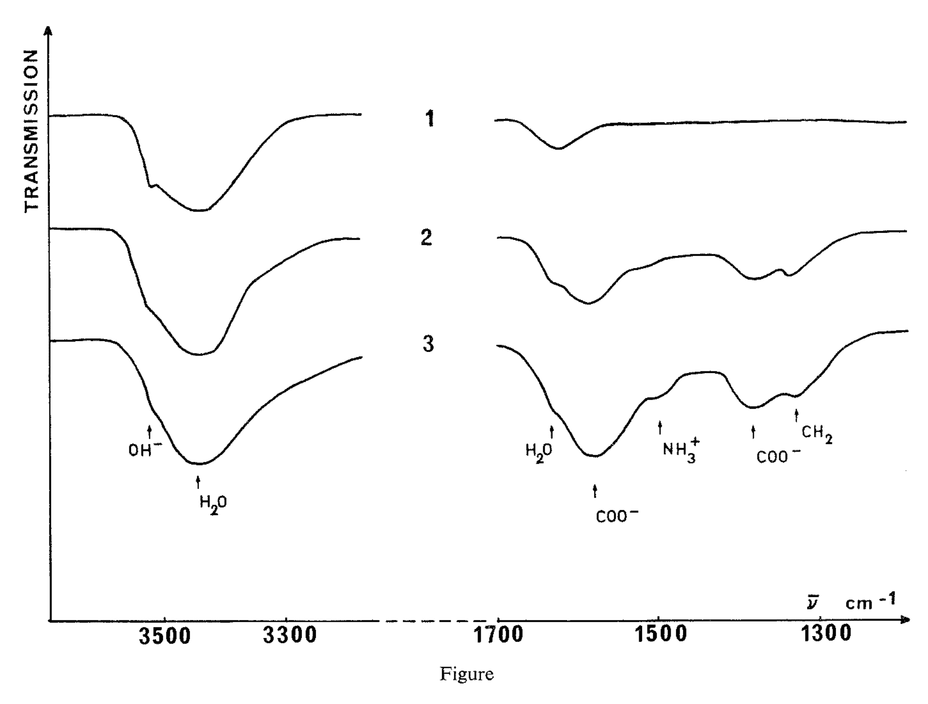
Pour cette raison, nous avons préféré aborder le problème des relations entre constituants organiques et inorganiques en nous intéressant à des composés de synthèse. Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier la précipitation des apatites phosphoplombeuses en présence de glycine. Ce choix se justifie si l'on considère que l'apatite phosphoplombeuse précipitée présente une très bonne cristallinité et que la glycine, le plus simple des acides aminés, participe pour une large part à la constitution du collagène.

Nous avons préparé les apatites phosphoplombeuses par double décomposition entre une solution de nitrate de plomb (0,4 M, 50 ml) et une solution ammoniacale de phosphate d'ammonium biammonique (0,120 M, 100 ml) contenant des proportions variables de glycine (0 à 25 g). La précipitation a été effectuée rapidement à la température ambiante. Le pH final était compris entre 9,3 et 9,8 suivant la teneur de la solution en glycine. Après filtration le précipité a été séché à la température ambiante.

L'étude de ces précipités a été effectuée par la diffraction des rayons X, l'analyse chimique et la spectrométrie infrarouge.

La diffraction des rayons X indique que les produits obtenus présentent une structure d'apatite; cependant les raies de diffraction sont d'autant plus larges que la proportion de glycine dans la solution de précipitation est grande.

Les paramètres cristallographiques de ces apatites ont été déterminés en utilisant comme étalon interne l'alumine α (a = 5,127 2 Å; α = 55,278 Å) [3]. On peut remarquer (tableau) que l'apatite phosphoplombeuse préparée en l'absence de glycine présente des paramètres



Figure

Spectre d'absorption infrarouge d'apatites phosphoplombeuses précipitées.
1, en l'absence de glycine; 2, en présence de 5 g de glycine; 3, en présence de 25 g de glycine.

cristallographiques relativement proches de ceux de l'hydroxyapatite préparée par Wright [4]. De plus, on peut noter que la présence de glycine lors de la précipitation se traduit par une augmentation légère mais significative du paramètre a et une diminution de c.

En vue d'interpréter ces variations de paramètre, nous avons procédé à l'analyse chimique de ces apatites. On peut observer qu'elles contiennent des quantités variables de glycine suivant les conditions de préparation (tableau). Si l'on considère qu'une substitution, dans les sites anioniques des tunnels des apatites, d'une espèce de faible encombrement (OH^-) par une espèce d'encombrement plus important (glycine) se traduit toujours par une augmentation du paramètre cristallographique a et une diminution de c [5], on peut en déduire que la glycine contenue dans les apatites phosphoplombeuses est localisée dans les tunnels de la structure où elle prend la place des ions OH^-. Cette substitution est également confirmée par la spectrométrie infrarouge. On observe en effet une diminution de l'intensité des bandes dues aux ions OH^- au fur et à mesure que la quantité de glycine contenue dans l'apatite augmente (*fig.*).

Enfin, on peut noter (tableau) que ces apatites, précipitées à la température ambiante, présentent un rapport Pb/P inférieur à celui d'une apatite stœchiométrique (1,67); de plus, il semble que la présence de glycine lors de la précipitation accentue l'écart à la stœchiométrie. Cette influence peut être attribuée à l'action chélatante de la glycine vis-à-vis des ions Pb^{2+}, qui conduit à une diminution de la concentration de la solution en ions Pb^{2+} libres ([6]).

Si la localisation de la glycine à l'intérieur du réseau apatitique semble bien établie, il n'en est pas de même de la structure qu'adopte cette molécule à l'intérieur du réseau. On sait en effet que la glycine peut exister sous trois formes ionisées différentes :

(1) $$NH_2-CH_2-COO^-,$$

(2) $$NH_3^+-CH_2-COO^-,$$

(3) $$NH_3^+-CH_2-COOH.$$

La spectrométrie infrarouge permet d'éliminer la troisième forme, en effet, la bande d'absorption du groupement COOH généralement située vers 1 710 cm^{-1} ([7]) est absente du spectre d'absorption des apatites précipitées en présence de glycine. Par contre, on peut observer sur ce spectre une bande large située vers 1 580 cm^{-1}, attribuable au groupement COO^-. La position de cette bande est, en fait, influencée par l'environnement de la glycine : en effet, elle se situe à 1 610 cm^{-1} pour la molécule libre et à 1 590 cm^{-1} lorsque la glycine est uniquement adsorbée à la surface de l'apatite. Enfin, on peut remarquer sur le spectre infrarouge des apatites contenant de la glycine que la bande attribuée aux groupements NH_3^+ (1 515 cm^{-1}) est anormalement peu intense (*fig.*). Il semblerait donc que seule une faible proportion de glycine existe sous la forme 2. On peut remarquer que la charge positive portée par le groupement NH_3^+ de cette forme pourrait compenser le déficit cationique révélé par les déterminations du rapport Pb/P. Toutefois, la plus grande partie de la glycine contenue dans les apatites se trouve essentiellement sous la forme 1, bien adaptée à la substitution des ions OH^- puisqu'elle ne modifie par la charge anionique du réseau.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) F. G. E. Pautard, Coll. int. sur la Physicochimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique, C.N.R.S., Paris, 1975, p. 93.

(2) E. Bonucci, Coll. int. sur la Physicochimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique, C.N.R.S., Paris, 1975, p. 23.

(3) N. G. Schrewelius, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 31, 1948, p. 170.

(4) G. Wright, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 39.

(5) R. Wallaeys, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.

(6) O. Fujino, M. Matsui et T. Shigematsu, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 53, (5), 1975, p. 444.

(7) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley, New York, 1970.

Institut national Polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des solides
et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
38, *rue des trente-six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels de thallium III : le séléniate* $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo** et **Bernard Jolibois**, transmise par M. Georges Champetier.

L'évolution thermique du séléniate $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$ a permis de mettre en évidence et de caractériser pour la première fois les séléniates $Tl_2O_3.4\,SeO_3.5\,H_2O$, $H_3OTl\,(SeO_4)_2$ et $Tl_2\,(SeO_4)_3$. La maille de $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$ est triclinique : $a = 9{,}231$ Å, $b = 5{,}616$ Å, $c = 5{,}192$ Å, $\alpha = 92{,}73°$, $\beta = 97{,}97°$ et $\gamma = 97{,}48°$, celle de $Tl_2\,(SeO_4)_3$ monoclinique : $a = 8{,}810$ Å, $b = 9{,}386$ Å, $c = 12{,}431$ Å et $\beta = 92{,}16°$ (Z = 4).

Dans le cadre de nos travaux sur les sels de thallium III, après l'étude des sulfates, nous nous sommes intéressés à celle des séléniates. Nous avons en particulier isolé $Tl_2(SeO_4)_3$ par la méthode qui nous a permis de préparer le sulfate : dégradation thermique sous oxygène du sulfate acide $HTl^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$ ([1]), ou du sulfate $Tl_2O_3.4\,SO_3.9\,H_2O$ ([2]).

Meyer et Wilk ([3]) en étudiant les isothermes de solubilité de Tl_2O_3 dans le système H_2O-H_2SeO_4 ont mis en évidence le séléniate basique $TlOHSeO_4.H_2O$ et le séléniate acide $HTl\,(SeO_4)_2.2\,H_2O$. Aucune identification de ces sels n'est d'ailleurs mentionnée.

Une solution d'acide sélénique à 50 %, saturée à 25°C d'oxyde de thallium III, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux transparents de formule brute $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$. Ce séléniate cristallise dans le système triclinique, comme le sulfate correspondant :

$$a = 9{,}231\,\text{Å},\quad b = 5{,}616\,\text{Å},\quad c = 5{,}192\,\text{Å},$$
$$\alpha = 92{,}73°,\quad \beta = 97{,}97°,\quad \gamma = 97{,}48°,$$
$$V = 263{,}70\,\text{Å}^3.$$

La masse spécifique mesurée $\rho_m = 3{,}48\,g/cm^3$ correspond à un groupement $TlSe_2O_{12}H_9$ par maille, en bon accord avec la masse spécifique théorique $\rho_{th} = 3{,}55\,g/cm^3$.

Il peut également être obtenu par action directe de l'acide sélénique sur l'oxyde de thallium : le mélange, dans le rapport Se/Tl = 2, placé en atmosphère humide, le donne en effet en 24 h après plusieurs broyages. Cette méthode de préparation, nécessitant peu H_2SeO_4, a été le plus souvent adoptée.

Le séléniate acide $HTl^{III}(SeO_4)_2.4\,H_2O$ n'a, pour l'instant, pu être préparé.

La décomposition thermique, sous oxygène sec ou humide, de $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$ s'effectue en plusieurs étapes comme le montrent les courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle tracées pour un programme de chauffe de 40°C/h (voir *fig.*).

Le composé stable entre 60 et 70°C (palier BC), est le séléniate $Tl_2O_3.4\,SeO_3.5\,H_2O$ non encore signalé (spectre X, tableau), analogue au sulfate déjà mentionné ([2]).

Le produit blanc obtenu entre 90 et 110°C, (palier DE) a pour formule brute $Tl_2O_3.4\,SeO_3.3\,H_2O$. Son étude cristallographique montre qu'il est isomorphe de $H_3OTl\,(SO_4)_2$ ce qui le place dans la série des aluns anhydres rhomboédriques du type $RbTl(SO_4)_2$ ([4]). Les paramètres de ce nouveau sel $H_3OTl\,(SeO_4)_2$ sont

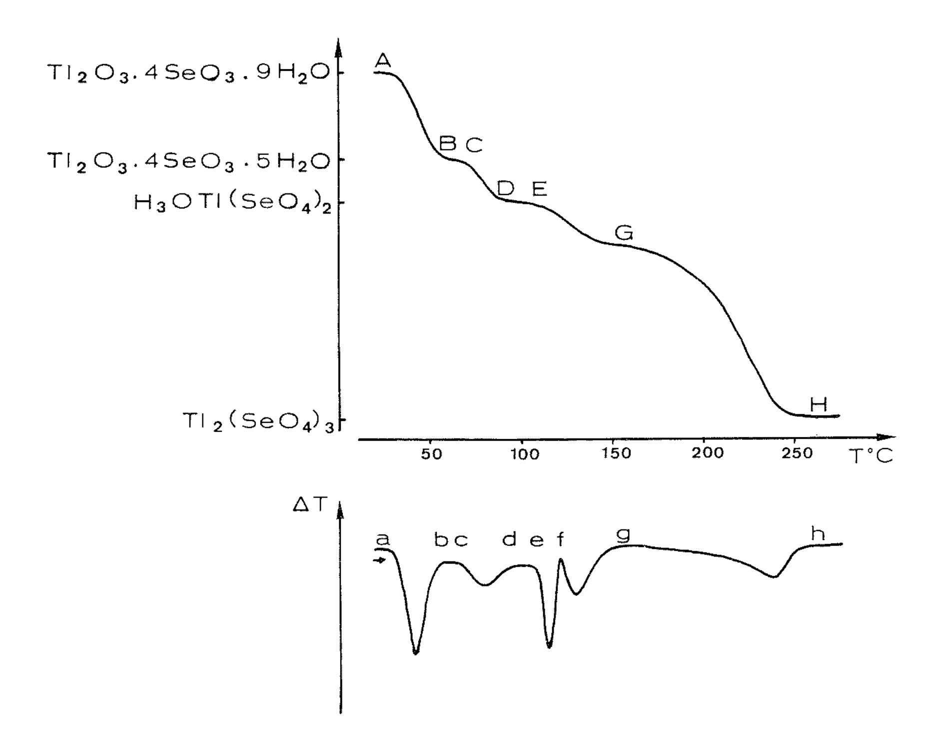
$$a_r = 8{,}943 \pm 0{,}008\,\text{Å},\qquad \alpha = 33{,}04 \pm 0{,}10°$$

pour la maille rhomboédrique, et

$$a_h = 5{,}086 \pm 0{,}004\,\text{Å}, \qquad c = 25{,}343 \pm 0{,}020\,\text{Å}$$

pour la maille hexagonale correspondante.

Le séléniate $Tl_2(SeO_4)_3$ apparaît vers 250°C comme le prouvent la perte de masse et l'analyse chimique. L'analogie de son spectre de diffraction X, avec ceux du sulfate



de thallium III et du séléniate d'indium ([5]), permet de calculer les paramètres de la maille monoclinique (groupe spatial P $2_1/n$)

$$a = 8{,}810\,\text{Å}, \qquad b = 9{,}386\,\text{Å}, \qquad c = 12{,}431\,\text{Å},$$

$$\beta = 92{,}16^\circ, \qquad V = 1\,027\,\text{Å}^3,$$

$$\rho_m = 5{,}37\,\text{g/cm}^3, \qquad Z = 4, \qquad \rho_{th} = 5{,}42\,\text{g/cm}^3.$$

Le mécanisme du passage entre $H_3OTl(SeO_4)_2$ et $Tl_2(SeO_4)_3$ est assez complexe. En effet le séléniate de thallium III apparaît déjà en (*f*) comme le prouve le spectre X du produit pateux isolé. Il faut admettre que $H_3OTl(SeO_4)_2$ se dégrade brutalement (pic *ef*) en $Tl_2(SeO_4)_3$ et en eau et acide sélénique qui s'évaporent ensuite (pics *fg* et *gh*). Le palier G est dû au départ plus facile de l'eau et à la stabilité de l'acide.

TABLEAU

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
8,882	TF	2,416	m	1,755	f
5,141	tf	2,395	f	1,743	m
4,700	f	2,342	tf	1,691	f
4,428	F	2,328	f	1,682	tf
4,285	tf	2,196	f	1,670	tf
4,096	F	2,182	m	1,640	tf
3,650	f	2,163	tf	1,624	f
3,489	TF	2,120	tf	1,612	tf
3,385	F	2,090	tf	1,607	f
2,984	F	2,044	tf	1,581	f
2,854	F	2,004	f	1,574	m
2,718	m	1,943	m	1,562	tf
2,676	m	1,882	f	1,549	tf
2,539	F	1,836	f	1,525	f
2,464	m	1,800	f	1,496	m

La diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre à régulation de température confirme les étapes de l'évolution thermique du séléniate $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$:

$$Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O \xrightarrow{60^\circ C} Tl_2O_3.4\,SeO_3.5\,H_2O \xrightarrow{90^\circ C} H_3OTl(SeO_4)_2 \xrightarrow{250^\circ C} Tl_2(SeO_4)_3.$$

Nous espérons que nos travaux sur l'étude structurale du sulfate nous permettront, par analogie, de connaître la véritable écriture du séléniate $Tl_2O_3.4\,SeO_3.9\,H_2O$.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) J. TUDO, M. TUDO et B. JOLIBOIS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2070.
(2) J. TUDO, B. JOLIBOIS, F. ABRAHAM et G. NOWOGROCKI, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976 (à paraître).
(3) MEYER et WILK, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 132, 1923, p. 239.
(4) PANNETIER, MANOLI et HERPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
(5) R. PERRET, A. THRIERR-SOREL et P. COUCHOT, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 96, 1973, p. 146.

Institut Universitaire de Technologie d'Amiens
et Laboratoire de Chimie appliquée,
U.E.R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse d'une nouvelle série d'oxydes mixtes de formule* $Ca_3Ln_2Fe_{19}O_{30-x}$ (Ln = Y, Lu, Yb, ..., Gd, Eu). Note (*) de MM. **François Jeannot**, **Omer Évrard**, Mlle **Nicole Tannières** et M. **Jacques Aubry**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans le domaine de températures 1 000-1 100°C, dans des atmosphères oxydo-réductrices H_2-H_2O, une nouvelle série de composés $Ca_3Ln_2Fe_{19}O_{30-x}$ (Ln = Y, Lu, Yb, ..., Gd, Eu) a été synthétisée. Cette série est isotype de $CaFe_3O_5$ dont la structure est encore inconnue; l'étude d'un monocristal de $Ca_3Y_2Fe_{19}O_{30}$ est en cours.

Dans un précédent travail [(1), (2)], nous avons montré que la substitution des éléments métalliques par des éléments de même degré d'oxydation dans les oxydes mixtes rhombo-édriques $LnFe_2O_4$ est conditionnée par des critères de taille et de symétrie de site, mais aussi par un domaine limité de pression d'oxygène d'équilibre qui correspond sensiblement au domaine de stabilité du protoxyde de fer.

Dans ce domaine de pression d'oxygène, des études de réduction des ferrites de calcium ont montré qu'il existe deux composés de formules $CaFe_3O_5$ et $CaFe_5O_7$ dont la structure cristalline n'est pas élucidée.

$LnFe_2O_4$ et $CaFe_5O_7$ ayant sensiblement la même pression d'oxygène d'équilibre, nous avons étudié la réactivité de ces phases entre elles.

Le diagramme $LnFe_2O_4-CaFe_5O_7$ a d'abord été exploré en utilisant le lutétium comme élément de terre rare en raison de la stabilité de $LuFe_2O_4$ à des températures inférieures à 1 000°C (3).

$CaFe_5O_7$ a été préparé à 1 000°C par réduction d'un mélange $CaCO_3$-5/2 Fe_2O_3 dans une atmosphère H_2/H_2O identique à celle utilisee pour la préparation de $LuFe_2O_4$ (H_2/H_2+H_2O = 0,30).

Les recuits à 1 000°C des mélanges $CaFe_5O_7$-$LuFe_2O_4$ en proportions variables dans la même atmosphère oxydo-réductrice ont donné les résultats suivants :

— aucune solution solide importante de l'un des composés dans l'autre n'existe;

— il apparaît une nouvelle phase qu'on obtient pure pour la composition 0,6 $CaFe_5O_7$-0,4 $LuFe_2O_4$, ce qui correspond à une formulation $Ca_3Lu_2Fe_{19}O_y$, la valeur de y dépendant du degré d'oxydation moyen du fer dans ce composé.

L'analyse électrochimique du fer, par une méthode originale mise au point pour de faibles quantités de matière (4) conduit à un rapport

$$\frac{Fe(III)}{Fe\ total} = 0{,}46 \pm 0{,}01,$$

ce qui donne $y = 29{,}37 \pm 0{,}10$.

En utilisant la température de 1 100°C, et dans des atmosphères oxydo-réductrices voisines d'un mélange H_2/H_2+H_2O = 0,30, nous avons préparé ce même type de composé

pour l'yttrium et les lanthanides allant du lutétium à l'europium. Des dosages volumétriques et électrochimiques du fer dans $Ca_3Y_2Fe_{19}O_y$ conduisent au rapport

$$\frac{\text{Fe(III)}}{\text{Fe total}} = 0{,}49 - 0{,}495;$$

y est alors égal à 29,65-29,7.

Il faut noter que, en modifiant l'atmosphère oxydo-réductrice de préparation de ces phases, le rapport Fe (III)/Fe total varie; pour traduire cette non-stœchiométrie, nous les avons formulés $Ca_3Ln_2Fe_{19}O_{30-x}$, x variant au minimum entre 0,3 et 0,7.

Les diffractogrammes de poudres de ces phases présentent des analogies avec celui de $CaFe_3O_5$; ainsi, l'étude d'un monocristal de $Ca_3Y_2Fe_{19}O_{30-x}$, actuellement en cours, doit nous permettre une approche de la structure encore inconnue de $CaFe_3O_5$.

Ces composés sont ferrimagnétiques avec des températures de Curie variant de 83 à 88°C.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) S. Zoumalan, O. Évrard, F. Jeannot, N. Tannières et J. Aubry, *Rev. Chim. min.*, 12, n° 6, 1975, p. 577.

(2) N. Tannières, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Nancy, 1974.

(3) N. Tannières, O. Évrard, F. Jeannot et J. Aubry, *Rev. Chim. min.*, 12, n° 6, 1975, p. 518.

(4) J.-M. Lecuire (à paraître).

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Trois nouveaux siliciures ternaires isotypes de* $Cr_{11}Ge_8$: $Cr_{8-x}Nb_{3+x}Si_8$, $Cr_{8-x}Ta_{3+x}Si_8$ *et* $Mn_{8-x}Mo_{3+x}Si_8$, $0 \leqq x < 3$. Note (*) de MM. **Jean Steinmetz**, **Yves Dusausoy**, **Jean Protas** et **Bernard Roques**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude concerne trois nouveaux siliciures ternaires isotypes de $Cr_{11}Ge_8$: $Cr_{8-x}Nb_{3+x}Si_8$, $Cr_{8-x}Ta_{3+x}Si_8$ et $Mn_{8-x}Mo_{3+x}Si_8$, $0 \leq x < 3$.

Ces phases sont ordonnées avec les plus gros des métaux, T' = Nb, Ta, Mo dans les trois sites 4 (*c*) à coordinence 16. Dans les deux sites 8 (*d*), les métaux T = Cr, Mn, forment des chaînes avec des distances interatomiques très courtes. Un échange limité de T et T' est possible dans les sites 4 (*c*) à coordinence 14.

Une étude antérieure nous a montré l'existence d'une famille de siliciures ternaires isotypes de V_6Si_5 et Ti_6Ge_5 [1], de formule générale $T_{4-x}T'_{2+x}Si_5$: T = Cr, Mn, T' = Ti, Nb, Ta, et $0 \leqq x \leqq 2$; la distribution des métaux T et T' est ordonnée suivant les dimensions relatives et les coordinations des trois sites de la structure [2].

Les germaniures $V_{11}Ge_8$, $Cr_{11}Ge_8$ et $Mn_{11}Ge_8$ ayant un type de structure (G. R. : P *n a m*) [3] voisin de celui de V_6Si_5 et Ti_6Ge_5, nous avons recherché des phases isotypes dans les systèmes ternaires associant le silicium à deux métaux de rayons atomiques sensiblement différents, comme T = Cr, Mn et T' = Nb, Ta, Mo, W.

Trois nouveaux siliciures ont été ainsi préparés à 1 200°C, à partir de leurs constituants en poudre : $Cr_{8-x}Nb_{3+x}Si_8$, $Cr_{8-x}Ta_{3+x}Si_8$ et $Mn_{8-x}Mo_{3+x}Si_8$, $0 \leqq x < 3$. Certains d'entre eux ont été cristallisés par transport chimique avec l'iode, en système fermé.

Ces composés cristallisent dans le système orthorhombique avec des paramètres voisins (tableau I) ; l'analyse des strates *h k l*, 0 *k l* et *h* 0 *l* du réseau réciproque laisse le choix entre deux groupes d'espace : P *n a m* et P *n a* 2_1.

TABLEAU I

Paramètres cristallins (Å) *des phases* $T_3T'_8Si_8$ *et* $Nb_4Cr_7Si_8$

	a	*b*	*c*
$Nb_3Cr_8Si_8$	13,08 (1)	15,70 (1)	4,847 (5)
$Ta_3Cr_8Si_8$	13,10 (1)	15,71 (1)	4,847 (5)
$Mo_3Mn_8Si_8$	12,86 (1)	15,41 (1)	4,869 (5)
$Nb_4Cr_7Si_8$	13,255 (5)	15,897 (5)	4,879 (3) (*)

(*) Paramètres du monocristal mesurés au diffractomètre automatique.

Leur isotypie avec $Cr_{11}Ge_8$ a été confirmée par l'étude structurale des phases $Cr_7Nb_4Si_8$ et $Mn_7Mo_4Si_8$.

STRUCTURE DE $Cr_7Nb_4Si_8$. — Le transport chimique d'alliages Cr-Nb-Si a fourni des cristaux de qualité médiocre mais de composition uniforme d'après la mesure de leurs paramètres; l'analyse de certains d'entre eux à la microsonde électronique a conduit à la formule $Cr_7Nb_4Si_8$.

Le cristal étudié ayant des dimensions très petites (2/100 mm), l'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé avec une anticathode de cuivre, sur un diffractomètre automatique à trois cercles ($\theta_{min} = 4°$, $\theta_{max} = 57°$). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. 320 réflexions satisfaisant au critère statistique : $\sigma(I)/I < 0,30$, ont été conservées pour la résolution de la structure.

L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope et individuel conduit à un facteur résiduel : R = 0,12, dans l'hypothèse centrosymétrique.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont indiqués dans le tableau II. Il n'y a aucune ambiguïté sur l'occupation des deux sites 8 (*d*) par le chrome et des trois sites 4 (*c*) à coordinence 16 par le niobium. La distribution est plus incertaine dans les quatre sites 4 (*c*) à coordinence 14, mais elle correspond à la formule chimique.

TABLEAU II

$Nb_4Cr_7Si_8$: *coordonnées des* 16 *atomes indépendants et facteurs d'agitation thermique correspondants*

Atome	*Site*	*Nombre de coordination*	*x*	*y*	*z*	B_{iso} (Å²)
Cr	8 *d*	13	0,364 5 (8)	0,324 6 (5)	−0,006 3 (41)	0,68 (24)
Cr	8 *d*	14	0,060 9 (9)	0,378 1 (4)	0,001 3 (45)	0,56 (25)
Nb	4 *c*	16	0,065 5 (9)	0,195 4 (5)	0,250 0	1,27 (21)
Nb	4 *c*	16	0,366 2 (6)	0,043 1 (5)	0,250 0	0,86 (20)
Cr	4 *c*	14	0,135 0 (14)	0,655 6 (9)	0,250 0	0,40 (36)
Nb	4 *c*	16	0,248 7 (7)	0,473 6 (5)	0,250 0	0,79 (18)
1/2 (Nb + Cr)	4 *c*	14	0,455 1 (10)	0,594 5 (7)	0,250 0	1,52 (34)
1/2 (Nb + Cr)	4 *c*	14	0,123 0 (9)	0,995 7 (7)	0,250 0	0,63 (26)
Cr	4 *c*	14	0,311 7 (15)	0,748 7 (10)	0,250 0	0,68 (36)
Si	8 *d*	11	0,212 3 (15)	0,116 2 (9)	−0,011 9 (95)	0,94 (50)
Si	4 *c*	13	0,207 0 (29)	0,309 0 (18)	0,250 0	1,68 (86)
Si	4 *c*	13	0,420 3 (33)	0,199 4 (20)	0,250 0	2,08 (92)
Si	4 *c*	11	0,048 9 (23)	0,516 8 (16)	0,250 0	0,76 (70)
Si	4 *c*	10	0,450 2 (24)	0,437 4 (19)	0,250 0	1,38 (76)
Si	4 *c*	11	0,274 8 (24)	0,897 9 (17)	0,250 0	0,92 (79)
Si	4 *c*	11	0,496 3 (27)	0,746 0 (15)	0,250 0	0,60 (56)

L'étude se poursuit en vue d'aboutir à une structure plus précise.

ÉTUDE DE $Mn_7Mo_4Si_8$. — Pour $Mn_7Mo_4Si_8$, le calcul du facteur de reliabilité à partir des intensités d'un cliché de poudre, mesurées par planimétrie, a conduit aux valeurs suivantes :

2 Mn en 8 (*d*), 4 Mo en 4 (*c*) : R = 0,09;

2 Mo en 8 (*d*), 7 Mn en 4 (*c*) : R = 0,32;

1 Mn et 1 Mo en 8 (*d*), 2 Mo en 4 (*c*) : R = 0,24.

Ce composé est donc isostructural de $Cr_7Nb_4Si_8$.

CONCLUSION. — Ces nouveaux siliciures ternaires sont donc ordonnés et ils répondent à la formule stœchiométrique $T_8T'_3Si_8$ puisque les trois sites 4 (*c*) à coordinance élevée (16) sont affectés au métal le plus gros, T′ = Nb, Ta, Mo.

Un échange limité de T = Cr, Mn et T′ est possible dans d'autres sites 4 (*c*) à coordinence plus faible (14); il permet les variations de composition $0 \leqq x < 3$ dans $T_{8-x}T'_{3+x}Si_8$.

Les métaux de la première série de transition, T = Cr, Mn, occupent toujours les deux sites 8 (*d*), les plus petits; ils forment ainsi des chaînes rectilignes suivant l'axe *c*, avec des distances interatomiques nettement inférieures aux diamètres atomiques couramment admis. Des chaînes analogues —T—T— se retrouvent, avec le même entourage, dans les phases $(T, T')_6Si_5$ et dans d'autres siliciures ternaires de structures voisines comme $V_3Nb_2Si_3$ et $V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$ (type Mn_5Si_3, $D8_8$) [4].

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) P. Spinat, R. Fruchart et P. Herpin, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 93, 1970, p. 23.

(2) J. Steinmetz et B. Roques, *Vth International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, Uppsala 1976.

(3) P. Israiloff, H. Völlenkle et A. Wittmann, *Monatsh. Chem.*, 105, 1974, p. 1387.

(4) J. Steinmetz, B. Malaman, J.-M. Albrecht et B. Roques, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 823.

Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 162,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

J. S. et B. R. :
Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de deux triarséniures de formule* MAs_3(M = Eu, Sr). Note (*) de MM. **Jean-François Brice** et **Alain Courtois**, présentée par M. Paul Laffitte.

Deux triarséniures d'europium et de strontium $EuAs_3$ et $SrAs_3$ sont préparés par action de la vapeur d'arsenic sur le métal correspondant. Une étude sur monocristal met en évidence pour $EuAs_3$ une maille triclinique de paramètres $a = 5{,}911\,(5)$ Å; $b = 5{,}626\,(5)$ Å; $c = 6{,}450\,(5)$ Å; $\alpha = 120{,}7\,(1)^\circ$; $\beta = 92{,}3\,(1)^\circ$; $\gamma = 104{,}6\,(1)^\circ$. La comparaison des clichés de diffraction X des deux composés rend probable une isotypie entre $EuAs_3$ et $SrAs_3$, ce dernier cristallisant dans la symétrie triclinique avec $a = 5{,}950\,(5)$ Å; $b = 5{,}723\,(5)$ Å; $c = 6{,}526\,(5)$ Å; $\alpha = 120{,}4\,(1)^\circ$; $\beta = 92{,}4\,(1)^\circ$; $\gamma = 105{,}0\,(1)^\circ$.

Dans la série des polyphosphures et polyarséniures de formule MX_3 plusieurs phases ont été préparées : CaP_3, SrP_3, BaP_3, EuP_3, $CaAs_3$ [(1) à (5)]. L'étude du système binaire europium-arsenic a permis la mise en évidence d'une phase de même composition : $EuAs_3$. Étant donné l'analogie existant entre les composés de l'europium et du strontium, nous avons préparé le polyarséniure $SrAs_3$.

1. Préparation de $EuAs_3$. — Le système europium-arsenic est exploré dans une gamme de températures allant de 700 à 900°C avec montée progressive de la température depuis 200°C. L'europium utilisé est commercialisé par les Établissements « Fluka » dans la qualité « puriss » (99,9 p. cent). L'arsenic est pur à 99,999 5 p. cent. Les mélanges en proportions variables de métal et d'arsenic sont placés dans un creuset en alumine lui-même introduit dans une ampoule de silice vidée d'air à 10^{-5} Torr. Pour les manipulations mettant en jeu un excès d'arsenic, on distille, après réaction, l'arsenic excédentaire au sommet de l'ampoule en plaçant celle-ci dans un gradient de températures 500-200°C. Dans le cas des réactions où le rapport atomique de départ As/Eu est supérieur ou égal à 3, on refroidit lentement l'ampoule après fusion du mélange. On obtient ainsi, dans le mélange réactionnel final, une grande quantité de monocristaux noirs, friables, insolubles dans l'eau et les acides.

L'analyse des monocristaux à la microsonde électronique nous a permis de doser l'arsenic. Le témoin utilisé est un cristal d'arsenic (pureté 99,999 5 p. cent). Le pourcentage en masse trouvé confirme la formule $EuAs_3$ (pourcentage trouvé : 59,97; pourcentage théorique : 59,65). Des comptages complémentaires excluent la présence de carbone, d'oxygène et de silicium dans les monocristaux.

Signalons aussi qu'il doit exister une phase plus riche en arsenic que $EuAs_3$. En effet, l'analyse radiocristallographique effectuée sur des poudres recuites en présence d'un excès d'arsenic révèle l'apparition d'une autre phase dans le mélange final. Ces observations sont en accord avec les résultats exposés par Schnering en ce qui concerne les polyphosphures : existence d'un composé EuP_7 plus riche en phosphore que le triphosphure EuP_3 (4).

2. Étude radiocristallographique de $EuAs_3$. — Nous avons entrepris l'étude sur un monocristal de petites dimensions en forme de plaquette allongée (~ 1 mm). Les clichés de précession obtenus lorsque la direction [001] est perpendiculaire au plan du film indi-

quent pour $EuAs_3$ une maille triclinique dont les paramètres cristallins ont été affinés par une méthode de moindres carrés [6] :

$$a = 5{,}911(5)\,\text{Å}; \quad b = 5{,}626(5)\,\text{Å}; \quad c = 6{,}450(5)\,\text{Å};$$
$$\alpha = 120{,}7(1)°; \quad \beta = 92{,}3(1)°; \quad \gamma = 104{,}6(1)°.$$

Les écarts-type figurent entre parenthèses. La masse volumique mesurée $\rho = 7{,}08\ g/cm^3$ par pycnométrie à la décaline est en bon accord avec celle calculée pour $Z = 2$ ($\rho_c = 7{,}16\ g/cm^3$).

TABLEAU

$EuAs_3$

$h\,k\,l$	d_{calc} (Å)	d_{mes} (Å)
$\bar{1}\,\bar{1}\,1$	3,503	3,50
1 1 0	3,098	3,097
0 1 1	2,833	2,832
$\bar{1}\,\bar{1}\,2$	2,810	2,805
2 0 0	2,800	
–	–	–
0 0 2	2,716	2,715
$0\,\bar{2}\,1$	2,696	2,693
$\bar{1}\,0\,2$	2,666	2,668
$\bar{2}\,1\,1$	2,384	2,381
2 0 1	2,305	2,300
$\bar{2}\,\bar{1}\,1$	2,303	
$\bar{1}\,\bar{2}\,1$	2,205	2,210
$\bar{1}\,\bar{2}\,2$	2,195	2,188
$\bar{2}\,0\,2$	2,184	
$2\,\bar{2}\,0$	2,139	2,142
$\bar{2}\,\bar{1}\,2$	2,130	2,132
$1\,\bar{2}\,3$	1,967	1,966
1 2 0	1,919	1,917
–	–	–
$\bar{1}\,\bar{2}\,3$	1,899	1,901
3 0 0	1,866	1,868
–	–	–
$\bar{1}\,0\,3$	1,836	1,840

$SrAs_3$

$h\,k\,l$	d_{calc} (Å)	d_{mes} (Å)
$\bar{1}\,\bar{1}\,1$	3,532	3,53
1 1 0	3,126	3,124
0 1 1	2,879	2,876
–	–	–
–	–	–
$2\,\bar{1}\,0$	2,852	2,854
0 0 2	2,752	2,754
–	–	–
$\bar{1}\,0\,2$	2,704	2,705
$\bar{2}\,1\,1$	2,420	2,421
2 0 1	2,316	2,319
$\bar{2}\,\bar{1}\,1$	2,316	
$\bar{1}\,\bar{2}\,1$	2,231	2,236
$\bar{1}\,\bar{2}\,2$	2,219	2,214
$\bar{2}\,0\,2$	2,210	
$2\,\bar{2}\,0$	2,177	2,176
$\bar{2}\,\bar{1}\,2$	2,148	2,148
$1\,\bar{2}\,3$	1,989	1,990
–	–	–
$\bar{1}\,2\,1$	1,929	1,930
$\bar{1}\,\bar{2}\,3$	1,920	1,918
–	–	–
$1\,\bar{3}\,2$	1,893	1,895
$\bar{1}\,0\,3$	1,862	1,860

Le diagramme de poudre est obtenu à partir de monocristaux broyés (montage Seemann-Bohlin, CoK_α). L'indexation de ce diagramme figure dans le tableau. La maille triclinique de $EuAs_3$ se rapproche de celle de $CaAs_3$ mais la comparaison de leurs diffractogrammes révèle que les deux triarséniures ne sont pas isotypes. Des essais de calculs de facteurs de structure n'ont pas permis, à l'heure actuelle, de déterminer les positions des atomes d'europium et d'arsenic dans la maille. Cependant, il est fort probable que $EuAs_3$ présente comme $CaAs_3$ une structure dérivée de celle de l'arsenic orthorhombique [7], avec insertion d'atomes d'europium entre des couches d'arsenic.

3. LE TRIARSÉNIURE DE STRONTIUM $SrAs_3$. — Afin de montrer que $EuAs_3$ correspond à un composé d'europium divalent, nous avons envisagé le remplacement de ce métal par le strontium. L'étude du système strontium-arsenic a permis la mise en évidence du triarséniure analogue $SrAs_3$.

La phase pure $SrAs_3$ est préparée, dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment, par action de l'arsenic vapeur sur le strontium métal à 750°C (rapport atomique de départ As/Sr = 3). Des monocristaux de triarséniure de strontium ont pu être obtenus par chauffage de la poudre en présence d'un excès d'arsenic à 900°C suivi d'un refroidissement lent. Le dosage de l'arsenic à la microsonde électronique correspond à $SrAs_3$ (pourcentage trouvé : 71,75; pourcentage théorique : 71,95).

Le cliché de diffraction X des monocristaux broyés de $SrAs_3$ est analogue à celui de $EuAs_3$ et rend probable une isotypie structurale entre les deux composés. Nous avons indexé par analogie avec le diagramme de $EuAs_3$ les raies correspondant à $SrAs_3$ (tableau). Un affinement des paramètres cristallins par une méthode de moindres carrés conduit à

$$a = 5{,}950(5)\,\text{Å}; \quad b = 5{,}723(5)\,\text{Å}; \quad c = 6{,}526(5)\,\text{Å};$$
$$\alpha = 120{,}4(1)^\circ; \quad \beta = 92{,}4(1)^\circ; \quad \gamma = 105{,}0(1)^\circ.$$

Contrairement au cas surprenant des triphosphures SrP_3 et EuP_3 qui, d'après Schnering et coll. [4], cristallisent dans des structures différentes, on peut penser que les deux triarséniures sont isotypes.

Des travaux sont en cours afin de déterminer la structure cristalline et les propriétés électriques et magnétiques de ces composés.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) W. Dahlmann et H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften*, 60, 1973, p. 518.

(2) *Idem*, *Ibidem*, 60, 1973, p. 429.

(3) H. G. v. Schnering et W. Dahlmann, *Ibidem*, 58, 1971, 623.

(4) H. G. v. Schnering, W. Wichelhaus et M. Wittmann, *Communication à la Ve conférence internationale "Solid Compounds of Transition Elements"*, Uppsala, Suède, 21-25 juin 1976.

(5) J.-F. Brice, A. Courtois, J. Protas et J. Aubry, *J. Sol. State Chem.*, 17, n° 4, 1976, p. 393.

(6) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de programmes cristallographiques*, 1, Publication interne au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy, 1973.

(7) H. Krebs, W. Holz et K. H. Worms, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1031; Z. Johan, *Chem. Ende*, 20, 1959, p. 71.

J.-F. B. :

Laboratoire de Chimie du Solide associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

A. C. :

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 162,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Activation catalytique des anions carboxyles en milieux biphasiques solide-liquide. Préparation d'esters d'acides encombrés.* Note (*) de M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie et M. **Claude Laurenço**.

En milieux biphasiques solide-liquide, les anions carboxyles sont activés par la présence de diamines en quantité catalytique. Cette observation nous a permis de préparer des esters d'acides encombrés à partir des carboxylates de potassium. La réaction est rapide, même à température ambiante; les rendements sont élevés.

L'estérification classique des acides carboxyliques, par catalyse acide, présente de nombreuses difficultés. Elle est, en particulier, très sensible à l'encombrement stérique et les vitesses réactionnelles observées dans le cas des acides ramifiés en α ou au voisinage de la fonction carboxyle sont souvent très faibles ([1]). Parmi les diverses méthodes proposées pour éviter cet inconvénient, certaines sont peu générales. Ainsi, l'estérification à l'aide des fluoroborates de trialkyl oxonium ([2]) ou des sulfates d'alkyle ([3]) ne conduit guère qu'aux esters méthyliques et éthyliques. D'autres procédés sont peu efficaces ou coûteux, par exemple : la pyrolyse des sels de trialkylammonium ([3]) et la réaction via le chlorure d'acide ($SOCl_2$/pyridine puis ROH) ([3]) ne donnent que des rendements moyens, tandis que la réaction des carboxylates de sodium ou de potassium sur les halogénures d'alkyle en milieu HMPT ([4]) ou HMPT/EtOH ([5]) nécessite deux à quatre équivalents d'agent alkylant, elle est par contre plus rapide que l'estérification par le réactif BF_3Et_2O + alcool([5]).

L'activation catalytique des anions carboxyles en milieux biphasiques solide-liquide s'est révélée être une méthode intéressante d'estérification, les catalyseurs étant le plus souvent des éthers couronnes [([6]), ([7]), ([8])] ou des cryptates ([9]). Pour notre part, nous avons montré récemment ([10]) que diverses di et polyamines pouvaient aussi être utilisées dans les systèmes solide-liquide : RCOOK (R = H, CH_3, n-C_5H_{11}, C_6H_5)-solvant aprotique, en donnant des anions $RCOO^-$ activés qui réagissent, dans des conditions douces, sur les halogénures pour conduire aux esters.

Dans le présent travail nous avons examiné l'alcoylation des carboxylates de potassium encombrés.

Ces sels doivent être soigneusement desséchés (sous vide vers 80-100°C). Le solvant utilisé est l'acétonitrile anhydre et le catalyseur employé est la N, N, N', N' tétraméthyléthylène diamine (TMEDA), divers essais préliminaires ayant montré que d'autres diamines [DMP, DABCO, DBU ([11])] n'étaient guère plus efficaces. Les proportions de réactifs ont été généralement les suivantes : 0,011 Mole de RCOOK; 0,01 Mole de RX; 0,75 mMole de TMEDA dans 5 g de CH_3CN. Pour chaque réaction il a été effectué deux essais : un essai témoin sans TMEDA et un essai avec la diamine. Les rendements molaires de ces essais ont été évalués par RMN (RX = Φ CH_2Cl, cétones α halogénées et éthers chlorométhyliques) ou par chromatographie en phase gazeuse (RX = halogénure d'alkyle) sur colonne « carbowax 20 M » ou « silicone SE 30 ». En outre, très souvent nous avons effectué un essai préparatif en présence de TMEDA pour déterminer le rendement brut en ester formé; celui-ci a été caractérisé par ses spectres de RMN, infrarouge et ses constantes physiques.

Toutes ces précautions nous paraissaient indispensables pour évaluer l'activité de notre catalyseur et pour connaître l'utilité éventuelle de son emploi.

TABLEAU I

$Me_3CCOOK + RX \rightarrow Me_3CCOOR + KX$

Essai n°	RX	Temps	Température (°C)	TMEDA	Rdt % ester: RMN ou chromato	Rdt % ester: Brut
1........	$PhCH_2Cl$	3 h	25	0	0	
2........	»	»	»	+ [a]	98	91 [d]
3........	n-$C_6H_{13}Br$	21 h	25	0	4	
4........	»	»	»	+	73	
5........	»	30 mn	83	0	18	
6........	»	»	»	+	98	94
7........	n-$C_7H_{15}Cl$	9 h	83	0	8	
8........	»	»	»	+	95	93
9........	Br-2 octane	24 h	»	0	37	
10........	»	»	»	+	89	78 [b]
11........	$PhCHClCH_3$	7 h	»	0	9	
12........	»	»	»	+	94	92 [c]
13........	Br $(CH)_3Cl$	13 h	25	0	6 mono-ester 93,5 RX	
14........	»	»	»	+	87,5 mono-ester 5 diester 7,5 RX	
15........	Br $(CH_2)_3Br$ [e]	23 h	»	0	13,5 mono-ester 86,5 RX	
16........	»	»	»	+	4 mono-ester 93 diester 3 RX	
17........	Br $(CH_2)_3Br$ [e]	15 mn	83	0	39 mono-ester 10 diester 51 RX	
18........	»	»	»	+	100 diester	94
19........	CH_3COCH_2Cl	30 mn	25	0	7	
20........	»	»	»	+	92	95
21........	$EtOCH_2Cl$	5 mn	»	0	100	

[a] + : avec 0,75 mM de TMEDA.
[b] Formation probable d'octène.
[c] Formation de 4 % de styrène.
[d] Dans les mêmes conditions le « krypto fix 222 » a donné 94 % de rendement (RMN) en 30 mn. Avec la N, N, N', N' tétraméthyl-1.8 naphtalène diamine, le rendement est nul au bout de 2 h.
[e] Avec deux équivalents de Me_3CCOOK.

Le tableau I donne les résultats obtenus avec le pivalate de potassium : Me_3CCOOK. Les rendements en esters sont tout à fait comparables à ceux que donnent les acides linéaires [10].

Outre l'acide pivalique, divers acides bi ou trisubstitués en α ont été étudiés dans les mêmes conditions. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Le tableau III donne quelques résultats relatifs à des acides aromatiques fonctionnalisés en 2 (acide salicylique) ou substitués en 2-6 (acide mésitoïque). Dans le premier cas la

réaction est sélective : l'alcoylation n'affecte que le carboxyle et conduit aux phénols-esters. Dans tous les cas, l'encombrement stérique n'apporte aucune gêne à l'estérification.

On peut remarquer que la formation des esters phénacylés est rapide dès la température ambiante (25°C) et cela sans adjonction de catalyseur (essai 15, tableau III). On pouvait alors se demander si l'emploi des éthers couronnes recommandé dans de telles réactions [(7), (8)] était bien nécessaire, d'autant que les auteurs opèrent au reflux de CH_3CN de 10 à 30 mn selon (7) ou de 1 h (8). Nous avons repris la préparation de divers esters phénacylés décrits par Durst (7) à partir de MeCOOK, *n*-PrCOOK, Me_3CCOOK, MesCOOK, ou par Padwa et Dehm (8) au départ de Φ CH_2COOK.

Tableau II

$$>C-COOK + RX \rightarrow >C-COOR + KX$$

Essai n°	>C–COOK	RX	Temps	Température (°C)	TMEDA	Rdt % ester RMN ou chromato	Rdt % ester Brut
1.......	C_6H_{11}–COOK	Φ CH_2Cl	3 h	25	0	0	
2.......	»	»	»	»	+	92	89
3.......	»	*n*-$C_6H_{13}Br$	1 h	83	0	10	
4.......	»	»	»	»	+	94	94
5.......	Φ CH (Et) COOK	Φ CH_2Cl	4 h	25	0	0	
6.......	»	»	»	»	+	90	89
7.......	»	*n*-$C_6H_{13}Br$	7 h	»	0	3	
8.......	»	»	»	»	+	91	95
9.......	$Φ_2CHCOOK$	Φ CH_2Cl	7 h	»	0	3	
10.......	»	»	»	»	+	90	86
11.......	»	*n*-$C_6H_{13}Br$	45 mn	83	0	18	
12.......	»	»	»	»	+	98	95
13.......	$Φ_3CCOOK$	Φ CH_2Cl	12 h	25	0	10	
14.......	»	»	»	»	+	74 ester; 26 $Φ_3CH$	
15.......	»	*n*-$C_6H_{13}Br$	3 h	83	+	40 ester; 60 $Φ_3CH$	

Dans tous les cas, en opérant *sans chauffage* (à 25°C) et *sans catalyseur* nous avons obtenu des rendements supérieurs à 90 % (en RMN) en 30 mn. Avec des halogénures aussi réactifs que la *p*-bromo acétophénone bromée et les éthers chlorométhyliques, les catalyseurs paraissent donc bien inutiles.

En conclusion, la technique d'estérification utilisant la réaction des carboxylates de potassium sur les halogénures, catalysée par les diamines, est parfaitement adaptée à la préparation des esters d'acides encombrés : conditions douces et rendements élevés,

TABLEAU III

$ArCOOK + RX \rightarrow ArCOOR + KX$

Essai n°	ArCOOK	RX	Temps	Température (°C)	TMEDA	Rdt % ester RMN ou chromato	Rdt % ester Brut
1	OH COOK	([a])	4,5 h	83	0	26	
2	»	»	»	»	+	92	88
3	»	([b])	3 h	83	0	33	
4	»	»	»	»	+	92	83
5	»	([c])	10 mn	25	0	16	
6	»	»	»	»	+	100	93
7	COOK	([a])	7 h	25	0	4	
8	»	»	»	»	+	90	89
9	»	([b])	24 h	25	0	28	
10	»	»	»	»	+	90	91
11	»	»	15 mn	83	0	33	
12	»	»	»	»	+	86	
13	»	»	30 mn	»	0	56	
14	»	»	»	»	+	97	
15	»	([d])	5 mn	25	0	98	
16	»	»	»	»	+	100	96

([a]) ΦCH_2Cl; ([b]) n-$C_6H_{13}Br$; ([c]) $\Phi COCH_2Br$; ([d]) p-$BrC_6H_4COCH_2Br$.

l'encombrement stérique n'intervenant pas puisque l'attaque électrophile se produit



au niveau du pôle négatif de l'anion $R\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-$.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) K. L. LOENING, A. B. GARRETT et M. S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3929.
(2) D. J. RABER et P. GARIANO, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4741.
(3) J. GRUNDY, B. G. JAMES et G. PATTENDEN, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 757.
(4) J. E. SHAW, D. C. KUNERTH et J. J. SHERRY, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 689.
(5) P. E. PFEFFER, T. A. FOGLIA, P. A. BARR, I. SHMELTZ et L. S. SILBERT, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4063.
(6) C. L. LIOTTA et H. P. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 2250; C. L. LIOTTA, H. P. HARRIS, M. MCDERMOTT, T. GONZALEZ et K. SMITH, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2417.
(7) H. D. DURST, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2421.
(8) A. PADWA et D. DEHM, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 3139.
(9) B. DIETRICH et J. M. LEHN, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1226; S. AKABORI et M. OHTOMI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1975, p. 2991.
(10) H. NORMANT, Th. CUVIGNY et Ph. SAVIGNAC, *Synthesis*, 1975, p. 805.
(11) DMP : N, N' diméthyl pipérazine; DABCO : diaza-1.4 bicyclo (2.2.2) octane; DBU : diaza-1.5 bicyclo (5.4.0) undec-5 ène.

Laboratoire de Synthèse organique associé au C.N.R.S.,
Tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série des pyrido-as-triazines.* Note (*)
de Mme **Nelly Plé**, MM. **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons synthétisé des aryl-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazines ainsi que les phényl et [pyridyl-3']-3 pyrido [4.3 *e*] as-triazines et le phényl-3 pyrido [3.4 *e*] as-triazine.

La pyrido [3.2 *e*] as-triazine a été décrite pour la première fois par A. Lewis et R. G. Shepherd (1). La synthèse des dérivés de cet hétérocycle substitué en 3 par un noyau hétérocyclique ou benzénique a été réalisée selon le schéma réactionnel suivant :

Ar : *a.* phényl; *b.* pyridyl-2; *c.* pyridyl-3; *d.* pyridyl-4; *e.* furyl-2; *f.* thiényl-2; *g.* pyrrolyl-2; *h.* pyrazinyl

L'action d'arylcarbohydrazide sur la fluoro-2 nitro-3 pyridine conduit aux [arylcarbonyl-2' hydrazino]-2 nitro-3 pyridines II.

Certaines [arylcarbonyl-2']-2 nitro-3 pyridines sont polymorphes, en particulier II_c existe sous une forme jaune (F 163°C) et une forme rouge (F 140°C). La réduction des groupements nitro des composés II par l'hydrogène en présence de palladium permet d'accéder aux [arylcarbonyl-2' hydrazino]-2 amino-3 pyridines III avec d'excellents rendements (80 à 95 %). Les chlorhydrates de dihydro-1.2 aryl-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine IV sont obtenus par cyclisation en milieu acide des composés III. Les chlorhydrates IV sont en général fortement hygroscopiques. En présence d'un oxydant comme le ferricyanure de potassium en milieu basique, on observe l'aromatisation et la formation des aryl-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazines V. Tous ces composés sont nouveaux, seul le terme V_a a été récemment décrit par A. Messmer et coll. (2).

Phényl-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_a : F 234°C; Rdt 60 %; RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H_7 9,23; H_5 8,46; H_6 7,03; H ($H_{2'}H_{6'}$) 8,75; H ($H_{3'}H_{4'}H_{5'}$) 8,58.

[Pyridyl-2']-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_b : F 205°C; Rdt 45 %; RMN (DMSO, δ 10^6/TMS) : H_7 9,38; H_5 8,73; H_6 8,15; $H_{6'}$ 8,90; $H_{3'}$ 8,66; $H_{4'}$ 8,08; $H_{5'}$ 7,63.

[Pyridyl-3']-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_c : F 224°C; Rdt 50 %; RMN (DMSO, δ 10^6/TMS) : H_7 9,21; H_5 8,48; H_6 8,03; $H_{2'}$ 8,90; $H_{4'}$ 8,73; $H_{6'}$ 8,66; $H_{5'}$ 7,53.

[Pyridyl-4']-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_d : F 230°C; Rdt 45 %; RMN (DMSO, δ 10^6/TMS) : H_7 9,33; H_5 8,65; H_6 8,13; $H_{2'}$ 8,85; $H_{3'}$ 8,43.

[Furyl-2']-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_e : F 235°C; Rdt 30 %; RMN (DMSO, δ 10^6/TMS) : H_7 9,23; H_5 8,51; H_6 8,05; $H_{3'}$ 8,03; $H_{5'}$ 7,7; $H_{4'}$ 6,81.

[Thiényl-2']-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_f : F 240°C; Rdt 25 %; RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H_7 9,2; H_5 8,43; H_6 7,88; $H_{3'}$ 8,4; $H_{5'}$ 7,68; $H_{4'}$ 7,26.

[Pyrrolyl-2′]-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_g : F 215°C; Rdt 60 %; RMN (DMSO, δ 10^6/TMS) : H_7 9,08; H_5 8,36; H_6 7,45; $H_{1'}$ 12,18; $H_{5'}$ 7,25; $H_{3'}$ 7,1; $H_{4'}$ 7,25.

Pyrazinyl-3 pyrido [3.2 *e*] as-triazine V_h : F 204°C; Rdt 45 %; RMN (DMSO, δ 10^6/TMS) : H_7 9,36; H_5 8,71; H_6 8,16; $H_{3'}$ 8,75; H ($H_{5'}$$H_{6'}$) 8,9.

La dihydro-1.2 phényl-3 pyrido [3.4 *e*] as-triazine a été synthétisée par J. B. Polya et G. F. Shanks ([3]). L'hétérocycle fondamental n'a été décrit que plus tard par A. Lewis et R. G. Shepherd ([4]). Nous avons repris la synthèse décrite par J. B. Polya et G. F. Shanks pour synthétiser la phényl-3 pyrido [3.4 *e*] as-triazine.

L'action de la benzoylhydrazine sur la nitro-3 chloro-4 pyridine conduit à la [benzoyl-2′ hydrazino]-4 nitro-3 pyridine avec un rendement de 85 %. Après réduction du composé nitré par l'hydrogène en présence de palladium le dérivé aminé VIII est cyclisé en milieu acide. Le chlorhydrate de phényl-3 dihydro-1.2 pyrido [3.4 *e*] as-triazine traité par l'ammoniaque conduit au composé dihydrogéné qui par chauffage donne la phényl-3 pyrido [3.4 *e*] as-triazine X, F 138°C.

RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H_5 9,73; H_7 8,35; H_8 8,97; H ($H_{2'}$$H_{6'}$) 8,75; H ($H_{3'}$$H_{4'}$$H_{5'}$) 7,6.

Ce composé a également été obtenu très récemment par P. Benko et coll. ([5]) de façon simultanée et indépendante.

La pyrido [4.3 *e*] as-triazine a été préparée par nous-mêmes ([6]) selon une méthode originale. Dans cette série nous avons réalisé la synthèse des phényl-3 et [pyridyl-3′]-3 pyrido [4.3 *e*] as-triazines.

Ar : *a*. phényl; *b*. pyridyl-3.

L'action d'arylcarbonylhydrazide sur la nitro-4 fluoro-3 pyridine N-oxyde ([7]) conduit aux composés XII; la fonction nitrée est ensuite réduite en fonction amine par l'hydrogène en présence de palladium. Par chauffage des [arylcarbonyl-2′ hydrazino]-3 amino-4 pyridine N-oxydes XIII on obtient les aryl-3 pyrido [4.3 *e*] as-triazines XIV. Cette synthèse ne permet pas d'isoler de forme dihydrogénée, l'aromatisation étant vraisemblablement due à une oxydation par la fonction N-oxyde du cycle pyridinique.

Phényl-3 pyrido [4.3 *e*] as-triazine XIV_a : F 134°C; RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H_8 10; H_6 8,93; H_5 7,93; H ($H_{2'}$$H_{6'}$) 7,58; H ($H_{3'}$$H_{4'}$$H_{5'}$) 8,8.

[Pyridyl-3']-3 pyrido [4.3 *e*] as-triazine XIV_b : RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS); H_8 10; H_6 9,02; H_5 7,95; $H_{2'}$ 9,95; $H_{4'}$ 9,05; $H_{6'}$ 8,85; $H_{5'}$ 7,55.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) A. Lewis et R. G. Shepherd, *J. Het. Chem.*, 8, 1971, p. 41.
(2) A. Messmer, A. Gelleri, P. Benko et L. Pallos, *Magy. Kem. Foly.*, 82, (4), 1976, p. 173.
(3) J. B. Polya et G. F. Shanks, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4986.
(4) A. Lewis et R. G. Shepherd, *J. Het. Chem.*, 8, 1971, p. 47.
(5) P. Benko, A. Gelleri, A. Messmer et L. Pallos, *Magy. Kem. Foly*, 82, (4), 1976, p. 166.
(6) N. Plé, G. Queguiner et P. Pastour, *J. Het. Chem.*, 10, 1973, p. 1073.
(7) T. Talik et Z. Talik, *Rocz. Chem.*, 38, 1966, p. 777; *Chem. Abstr.*, 61, 10653 *c*.

Institut national supérieur
de Chimie industrielle de Rouen
et Institut scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isocyanurates* N-*phénylés et* N-*dialkylés mixtes*. Note (*)
de MM. **André Étienne, Georges Lonchambon** et **Jacques Roques**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des isocyanates d'alkyles (méthyle, éthyle, *n*-propyle et allyle), sur le phénylcarbamate d'éthyle, sans solvant, en présence de triéthylamine (NEt_3) 1 %, fournit, suivant la température à laquelle on opère, les alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle. Ces produits intermédiaires permettent de préparer, avec une autre mole d'isocyanate d'alkyle, à 120°, sans solvant, en présence de NEt_3 (1 %), les isocyanurates de phényle-5 et de dialkyle-1,3 (méthyle-1 éthyle-3, méthyle-1 *n*-propyle-3, méthyle-1 allyle-3, éthyle-1 *n*-propyle-3, éthyle-1 allyle-3 et *n*-propyle-1 allyle-3).

Il en est de même de l'isothiocyanate de méthyle qui fournit, à 140°, en présence de NEt_3, avec le phénylcarbamate d'éthyle, l'isothiocyanurate de diméthyle-1,3 et de phényle-5 et, avec le méthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, l'isodithiocyanurate de diméthyle-1,3 et de phényle-5.

L'étude de la préparation des isocyanurates N-substitués, [(1), (2)], à partir des aryluréthannes et des isocyanates d'alkyles, a été développée afin de préciser le processus réactionnel. Elle a mis en évidence surtout la formation des alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle, comme produits intermédiaires de la préparation des isocyanurates à trois substituants différents soit : les isocyanurates de dialkyle et de phényle ou dialkyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

On sait que la méthode mise au point au Laboratoire, pour la préparation des isocyanurates de diméthyle et d'aryle (1) ou de diallyle et d'aryle (2), consiste à faire réagir, sans solvant, à 120°-140°, un mélange d'arylcarbamate d'éthyle (1 mol) et d'isocyanate de méthyle ou d'allyle (2 mol), en présence de triéthylamine (NEt_3) comme activateur (1 %).

Ces transformations globales peuvent être décomposées en trois stades, qui fournissent un certain nombre de produits intermédiaires, suivant la température à laquelle on opère. Ainsi, le phénylcarbamate d'éthyle, **1**, réagit incomplètement à 140° (16 h), sans catalyseur et sans solvant, avec une mole d'isocyanate de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle ou d'allyle, pour donner les alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle correspondants, **2** *a*, **2** *b*, **2** *c* et **2** *d*.

En revanche, en présence de NEt_3 (1 %), à 50° (24 h), on isole, à partir d'un mélange de carbanilate d'éthyle, **1**, et d'une ou plusieurs moles des isocyanates de méthyle, d'éthyle et de *n*-propyle, les alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle correspondants, **2** *a*, **2** *b* et **2** *c*. Toutefois, la réaction ne donne de bons rendements en produits rectifiés, sous pression réduite d'azote, que si l'on prend la précaution de laver les produits à l'eau (80°), afin d'éliminer la triéthylamine, laquelle provoque une transformation ultérieure en triazines. Il est à noter que, à la différence des isocyanates mentionnés ci-dessus, l'isocyanate d'allyle réagit (1 mol) plus facilement avec le carbanilate **1**, puisque la réaction a lieu à la température ambiante (2 h) (NEt_3), pour donner, d'abord, l'allyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle (2), **2** *d*, distillable sous pression réduite d'azote, et, si l'on opère avec deux moles d'isocyanate d'allyle (16 h), l'allylcarbamoyl-4 allyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle (2), **5** *d*. Signalons que ce produit a déjà été obtenu au Laboratoire par réaction de l'aniline avec la diallyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 (4). Enfin, par chauffage à 80° du composé **5** *d*, on obtient l'isocyanurate de phényle et de diallyle (2), **4** *d*.

A la différence de ce que l'on observe pour la formation du composé **5** *d* avec l'isocyanate d'allyle, l'action d'une mole des isocyanates de méthyle, d'éthyle et de *n*-propyle sur, respectivement, les méthyl-4, éthyl-4 et *n*-propyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle, ou de deux moles de ces mêmes isocyanates sur le phénylcarbamate d'éthyle, **1**, ne donne pas lieu à l'isolement des alkylcarbamoyl-4 alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle correspondants, **5** *a*, **5** *b* et **5** *c*. En effet, ces réactifs fournissent, entre 80° et 100° (16 h), en présence de NEt_3, un mélange de produits difficilement séparables, puis, à 120° [(1), (2)] les isocyanurates de phényle et de diméthyle, **4** *a*, de diéthyle, **4** *b*, de di *n*-propyle, **4** *c*.

$H_5C_6NHCO_2Et$ (1) $\xrightarrow[(50°)]{OCNR}$ $H_5C_6N(CO_2Et)CONHR$ (2) $\xrightarrow[(120°)]{OCNR'}$ $[H_5C_6N(CO_2Et)CON(R)CONHR']$ (3)

1 $\xrightarrow{2\,OCNR\ (120°)\ (-HOC_2H_5)}$ 4 ; 2 $\xrightarrow{OCNR\ (80°)\ (-HOC_2H_5)}$ 4 ; 2 $\xrightarrow{OCNR\ (80°)}$ $[H_5C_6N(CO_2Et)CON(R)CONHR]$ (5) $\xrightarrow[(80°)]{(-HOC_2H_5)}$ 4

3 $\xrightarrow{(-HOC_2H_5)\ (120°)}$ 6

2 : a) $R = CH_3$; b) $R = C_2H_5$; c) $R = n\text{-}C_3H_7$; d) $R = CH_2\text{-}CH{=}CH_2$

4 : H_5C_6-N (triazinetrione), N-R, N-R

5 : a) $R = CH_3$; b) $R = C_2H_5$; c) $R = n\text{-}C_3H_7$; d) $R = CH_2\text{-}CH{=}CH_2$

6 : H_5C_6-N (triazinetrione), N-R, N-R'
a) $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$
b) $R = CH_3$, $R' = n\text{-}C_3H_7$
c) $R = CH_3$, $R' = CH_2\text{-}CH{=}CH_2$
d) $R = C_2H_5$, $R' = n\text{-}C_3H_7$
e) $R = C_2H_5$, $R' = CH_2\text{-}CH{=}CH_2$
f) $R = n\text{-}C_3H_7$, $R' = CH_2\text{-}CH{=}CH_2$

$H_5C_6NHCO_2Et$ (1) + $2\,SCNCH_3$ $\xrightarrow[(140°)]{(-HOC_2H_5)}$ 7 (H_5C_6-N, N-CH_3, N-CH_3, =S, =S, =O)

$H_5C_6N(CO_2Et)CONHCH_3$ (2a) + $SCNCH_3$ $\xrightarrow[(140°)]{(-HOC_2H_5)}$ 8 (H_5C_6-N, N-CH_3, N-CH_3, =S, =O, =O)

Notre méthode est un moyen d'obtenir d'autres allophanates d'alkyles que les dérivés dialkylés-2.4 déjà préparés par action des alcools sur les dialkyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazines-1.3.5 [(3), (4)] ou par réaction des chlorures d'allophanoyle (5) avec les alcools. Quant aux diaryl-2.4 allophanates d'alkyles, ils ont été obtenus encore, par action des arylcarbamates d'alkyle sur les isocyanates d'aryle (6). Certains de ces allophanates présenteraient des propriétés herbicides ou miticides (5).

L'isolement des alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle, **2**, comme intermédiaires de la formation des isocyanurates, nous a permis de préparer, par réaction d'une autre mole d'isocyanate d'alkyle, à 120°, sans solvant, avec NEt_3 (1 %), des isocyanurates possédant des substituants alkylés différents fixés sur les azotes, soit les dialkyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **6**. Ce procédé fournit directement ces triazines, après passage par les alkylcarbamoyl-4 alkyl-4 phényl-2 allophanates d'éthyle, **3**, ($R \neq R' =$ alkyle), composés non isolables.

Ainsi, la réaction, à 120° (16 h) du méthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *a*, avec l'isocyanate d'éthyle, fournit l'isocyanurate de méthyle-1 éthyle-3 phényle-5, **6** *a*, produit qu'il est cependant plus avantageux de préparer par action de l'isocyanate de méthyle, plus réactif que celui d'éthyle, sur l'éthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *b*.

L'isocyanate de méthyle réagit également avec le *n*-propyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *c*, à 120° (16 h), pour donner l'isocyanurate de méthyle-1 *n*-propyle-3 phényle-5, **6** *b*, triazine qui peut être encore obtenue à partir de l'isocyanate de *n*-propyle et du méthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *a*.

Cependant, les isocyanates d'éthyle et de *n*-propyle, moins réactifs que les isocyanates de méthyle et d'allyle, réagissent respectivement à 120° (24 h), avec le *n*-propyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *c*, et l'éthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *b*, pour fournir la même triazine : l'éthyl-1 *n*-propyl-3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **6** *d*.

De plus, l'isocyanate d'allyle ou d'éthyle, donne facilement (16 h), avec l'éthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *b*, ou l'allyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *d*, l'isocyanurate d'éthyle-1 allyle-3 phényle-5, **6** *e*. En revanche, l'action de l'isocyanate d'allyle, à 120°, sur le *n*-propyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *c*, ne fournit pas la triazine mixte **6** *f*, mais l'isocyanurate de diallyle et de phényle, **4** *d*. Il est donc vraisemblable que l'allophanate, **2** *c*, peu stable, se décompose en isocyanate de *n*-propyle et carbanilate d'éthyle, **1**, lequel fournirait, avec l'isocyanate d'allyle, plus réactif que celui de propyle, l'isocyanurate **4** *d*.

Toutefois, la *n*-propyl-1 allyl-3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **6** *f*, peut être obtenue par action de l'isocyanate de *n*-propyle sur l'allyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *d*.

Une extension du procédé est encore possible pour la formation de thioxo-2 ou dithioxo-2.4 perhydrotriazines. En effet, l'isothiocyanate de méthyle réagit, en présence de NEt_3 (1 %), à 140°, sur le carbanilate d'éthyle, **1**, pour donner la diméthyl-1.3 phényl-5 dithioxo-2.4 oxo-6 perhydrotriazine-1.3.5, **7**, et, sur le méthyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, **2** *a*, la diméthyl-1.3 phényl-5 thioxo-2 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **8**. Ces exemples peuvent être considérés comme des cas particuliers d'un procédé général qui serait à développer.

Caractéristiques des produits :

Phényl-2 allophanates d'éthyle substitués en 4. — Méthyl-4, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, $E_{0,3}$ 100-102° n_D^{22} 1,527, **2** *a*. Ethyl-4, $C_{12}H_{16}N_2O_3$, $E_{0,3}$ 94-96°, $n_D^{18,5}$ 1,520, **2** *b*. *n*-propyl-4, $C_{13}H_{18}N_2O_3$, $E_{0,3}$ 102-106°, $n_D^{18,5}$ 1,5114, **2** *c*. Allyl-4, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, $E_{0,3}$ 110-114°, $n_D^{18,5}$ 1,5249, **2** *d*.

Phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5 substituées en 1.3. — Diméthyl-1.3, $C_{11}H_{11}N_3O_3$, F_{inst} 146° (1), **4** *a*. Diéthyl-1.3, $C_{13}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 96°, **4** *b*. Di *n*-propyl-1.3, $C_{15}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 64° (2), **4** *c*. Diallyl-1.3, $C_{15}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 68° (2), **4** *d*. Méthyl-1 éthyl-3, $C_{12}H_{13}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 126-130°, **6** *a*. Méthyl-1 *n*-propyl-3, $C_{13}H_{15}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 122-126°, **6** *b*. Méthyl-1 allyl-3, $C_{13}H_{13}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 140-144°, **6** *c*. Ethyl-1 *n*-propyl-3, $C_{14}H_{17}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 115-118°, **6** *d*. Ethyl-1 allyl-3, $C_{14}H_{15}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 124-128°, **6** *e*. *n*-propyl-1 allyl-3, $C_{15}H_{17}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 130-132°, **6** *f*.

Phényl-5 dithioxo-2.4 oxo-6 perhydrotriazine-1.3.5 substituée en 1.3. — Diméthyl-1.3, $C_{11}H_{11}N_3OS_2$, F_{inst} 194°, **7**.

Phényl-5 thioxo-2 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 substituée en 1.3. — Diméthyl-1.3, $C_{11}H_{11}N_3O_2S$, F_{inst} 184°, **8**.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) A. ÉTIENNE, B. BONTE, G. LONCHAMBON et J. ROQUES, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 969.

([2]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON, B. BONTE, J. ROQUES et A. PICHOT, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 275.

([3]) A. ÉTIENNE et B. BONTE, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 983.

([4]) A. ÉTIENNE, B. BONTE et B. DRUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 242.

([5]) Upjohn Company, brevet américain n° 3 392 184, 1968.

([6]) I. C. KOGON, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3004.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Deutériation sélective des sels de dithiole*-1.2 *ylium* [1]. Note [*] de MM. **Guy Duguay** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

En position 5 du cycle dithiole-1.2 ylium diversement substitué en position 3, l'hydrogène dithiolique s'échange avec du deutérium en milieu eau lourde-acide acétique. Par contre les sels substitués en 3 par un méthyle voient cet échange se porter de préférence sur ce méthyle.

R. A. Olofson et coll. [2] ont décrit la préparation du deutériosulfate de phényl-3 dithiole-1.2 [D-5] ylium, par action d'eau oxygénée deutériée et d'acide acétique monodeutérié sur la dithiole-1.2 thione-3 correspondante :

$$\xrightarrow[CH_3COOD]{D_2O_2}$$

L'emploi d'eau oxygénée deutériée rend cette méthode délicate et onéreuse. Nous proposons une méthode simple et plus accessible à partir de perchlorate de dithiolylium préformé, ne nécessitant qu'une faible quantité d'eau lourde. Les rendements sont pratiquement quantitatifs.

1. Échange de l'atome d'hydrogène dithiolique en position 5. — Il concerne les perchlorates de dithiolylium (I *a*) à (I *e*) dont le substituant en 5 est différent d'un méthyle.

Les différents essais ont été effectués sur 250 mg de sel (I) auquel on ajoute 7,5 cm^3 d'anhydride acétique et 2 cm^3 d'eau lourde. Le mélange agité est chauffé progressivement. Après la réaction assez vive de l'anhydride sur l'eau lourde, l'ébullition est poursuivie pendant environ 15 mn. Après refroidissement, on achève la cristallisation du perchlorate deutérié (II) par addition d'éther sulfurique anhydre.

$$\text{(I)} \xrightarrow[\Delta]{D_2O,\ Ac_2O} \text{(II)}$$

(I, II)	R
(*a*)	H (D)
(*b*)	SCH_3
(*c*)	C_6H_5
(*d*)	$p-CH_3O-C_6H_4$
(*e*)	$p-CH_3OC_6H_4-CH=CH-$

L'analyse des spectres de RMN, enregistrés sur les échantillons en solution dans CF_3COOD, montre que le remplacement de l'hydrogène H_a par du deutérium est pratiquement total après une seule réaction d'échange pour les composés (*c*), (*d*) et (*e*).

En effet, le doublet relatif à H_a (le plus déplacé vers les champs faibles) disparaît totalement et le doublet de H_b se transforme en un quasi singulet.

Pour le composé (I *a*), les 2 hydrogènes dithioliques respectivement en 3 et 5 sont remplacés par du deutérium, mais à 50 % seulement après une réaction d'échange. La substitution totale de ces deux hydrogènes par du deutérium nécessite au moins trois réactions d'échange.

D'autre part en RMN on mesure un taux d'échange de 75 % en deutérium pour le composé (I *b*) après la première réaction. Le signal de H_a ne se distingue guère du bruit de fond après une deuxième réaction d'échange.

2. Cas de perchlorates de dithiolylium substitués en 3 par un méthyle. — Le même mode opératoire appliqué au perchlorate de méthyl-3 dithiole-1.2 ylium (I *f*) conduit à un résultat différent.

Après une réaction d'échange on observe en RMN le système de deux doublets dû à H_a et H_b centrés respectivement sur 10,25 et $8{,}54 . 10^{-6}$ inchangé, mais le signal du méthyle en position 3 du cycle dithiolique a presque disparu. La courbe intégrale permet d'estimer à environ 14 % le taux d'hydrogène résiduel, soit le méthyle deutérié à 86 %.

S S ClO_4^- CH_3 H_a H_b — D_2O, Ac_2O, Δ → S S ClO_4^- CD_3 H H

(I*f*) (II*f*)

Ce résultat nous a conduit à effectuer le même traitement au perchlorate de méthyl-3 méthylthio-5 dithiole-1.2 ylium (I *g*) afin d'éprouver le comportement d'échange sur le méthyle.

Après une seule réaction d'échange, en RMN, le signal relatif au méthyle disparaît presque totalement. La courbe intégrale permet d'évaluer le taux d'échange par du deutérium à 90 % environ. L'intensité des autres signaux reste inchangée.

S S ClO_4^- CH_3 SCH_3 H — D_2O, Ac_2O, Δ → S S ClO_4^- CD_3 SCH_3 H

(I*g*) (II*g*)

3. Conclusion. — La réactivité des sels de dithiolylium est bien connue. Cet accès facile aux homologues deutériés et à leurs dérivés peut rendre plus aisées l'étude des mécanismes de réactions, la fragmentation en spectrométrie de masse et l'attribution des déplacements chimiques en RMN [(4), (5), (6)].

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian A 60 A ». Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne. Les taux de deutériations ont été déterminés par la courbe intégrale des signaux sur les spectres enregistrés en gamme 500, à partir d'échantillons en solution dans CF_3COOD.

Les perchlorates de dithiole-1.2 ylium ont été préparés soit par action d'acide peracétique [(2), (3)], soit par action d'iodure de méthyle (pour I *b* et I *g*) sur les dithiole-1.2 thiones-3 correspondantes, puis passage aux perchlorates par action de l'acide perchlorique sur les sels correspondants en solution acétique.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) La dithiole-1.2 thione-3 sans substituant nous a été gracieusement fournie par M. Buathier (Rhône-Progil).

(2) R. A. Olofson, J. M. Landesberg, R. O. Berry, D. Leaver, W. A. H. Robertson et D. M. McKinnon, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2119.

(3) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.

(4) M. Bard et G. Duguay, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 905.

(5) G. Duguay, C. Metayer et H. Quiniou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2853.

(6) J. P. Pradere, Y. T. N'Guessan, H. Quiniou et F. Tonnard, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 3059.

Laboratoire de Chimie organique II,
U.E.R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Étude des réactions diméthylamino-2 tétrahydropyranne aziridines et diméthylamino-2 tétrahydropyranne-thiols.* Note (*) de MM. **Guy Ricart** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

L'éthylénimine et le propanethiol réagissent avec l'α-diméthylaminotétrahydropyranne pour donner les produits **1** et **2** résultants d'une coupure C_α-O de l'hétérocycle oxygéné.

L'action des aziridines ou des thiols sur l'α-diméthylaminotétrahydropyranne se traduit par une rupture de la liaison carbone α-oxygène de l'hétérocycle, pour donner respectivement les (aziridinyl-1)-5 ou alkylthio-5 diméthylamino-5 pentanols-1 **1** et **2** ([1]).

$$\text{(tétrahydropyranne-2-}N(CH_3)_2\text{)} + ZH \rightleftharpoons HO(CH_2)_4CH(N(CH_3)_2)Z$$

1 : Z = aziridinyl-1 (N)
2 : Z = RS

(A) Aziridines-diméthylamino-2 tétrahydropyranne. – La réaction d'ouverture de cycle est exothermique; elle est catalysée par le chlorure d'ammonium ou les solvants protiques tels que le formamide ou l'eau; une base minérale (KOH) l'inhibe totalement; son évolution peut être suivie par réfractométrie (pour un mélange de départ équimoléculaire, la proportion en masse du diméthylamino-2 tétrahydropyranne est fonction linéaire de l'indice de réfraction) ou par spectroscopie infrarouge (apparition de la bande OH vers 3 300 cm^{-1}). La composition à l'équilibre dépend fortement du degré de substitution du cycle aziridinique : ainsi la diméthyl-2.2 aziridine ne réagit pas (ou très peu). Le mécanisme proposé pour expliquer l'obtention du produit d'ouverture fait intervenir la formation d'un cation immonium **3**, ce qui est exprimé par le schéma suivant :

$$\text{(THP-2-}N\text{<)} + AzH \rightleftharpoons \left[\text{(THP-2-}N\text{<, }\oplus O\text{-}H) \; Az^{\ominus} \rightleftharpoons HO(CH_2)_4\text{-}CH\overset{\oplus}{=\!=}N\text{<} \; Az^{\ominus}\right]$$

$$\mathbf{3} + AzH \rightleftharpoons \left[HO(CH_2)_4CH(N\text{<})(\oplus NH\text{ aziridinium}) \; Az^{\ominus}\right] \rightleftharpoons HO(CH_2)_4\text{-}CH(N\text{<})Az + AzH$$

L'absence de réaction en milieu très basique s'explique alors par l'impossibilité de formation de l'immonium **3** : la base minérale piège les protons présents à l'état de trace dans le milieu.

L'action d'aziridines fonctionalisées, telle que l'aminométhyl-2 aziridine, sur l'α-diméthylaminotétrahydropyranne permet la synthèse de l'(hydroxy-4 butyl)-2 diaza-1.3 bicyclo (3.1.0) hexane qui peut conduire au diaza-1 5 tricyclo ($4.4.0.0^{3,5}$) décane par action de $(C_6H_5)_3P$-CCl_4 en présence de triéthylamine.

L'éthylénimine mise à réagir avec le diméthylamino-2 tétrahydropyranne en présence d'une quantité catalytique de chlorure d'ammonium à la température de 90°, fournit un mélange d'α-(aziridinyl-1)-2 éthyl et d'α-(diméthylamino-2 éthyl) aminotétrahydropyrannes **4** et **5**

$$\text{(diméthylamino-2 tétrahydropyranne)} + AzH \rightleftharpoons HO(CH_2)_4CH(Az)-N(CH_3)_2$$

$$AzH \xrightarrow{H^{\oplus}} AzH_2^{\oplus} \xrightarrow{AzH} Az(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow \text{(tétrahydropyrannyl-2)}-NH(CH_2)_2Az \;(\mathbf{4}) + (CH_3)_2NH$$

$$AzH_2^{\oplus} \xrightarrow{AzH} \text{polymères}$$

$$AzH_2^{\oplus} \xrightarrow{NH(CH_3)_2} (CH_3)_2N(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow \text{(tétrahydropyrannyl-2)}-NH(CH_2)_2N(CH_3)_2 \;(\mathbf{5})$$

La réduction catalytique sur nickel Raney du composé **1** en solution dans la potasse éthanolique fournit un mélange de diméthylamino-5 et d'éthylamino-5 pentanols-1 **6** et **7**; aucune trace d'(aziridinyl-1)-5 pentanol-1 n'est observée; ce dernier est obtenu en condensant l'éthylénimine en excès avec la chlorhydrine 1-5 en présence de soude. L'hydrogénolyse dans les mêmes conditions de l'(aziridinyl-1)-1 pipéridino-1 éthane conduit à un mélange d'éthylamine, de diéthylamine, de pipéridine et de N-éthylpipéridine.

$$R-CH(Az)-N(R_1R_2) \xrightarrow{H_2} \boxed{RCH_2N(R_1R_2)}\;(\mathbf{6}) + \boxed{C_2H_5NH_2}$$

$$R-CH(Az)-N(R_1R_2) \xrightarrow{C_2H_5NH_2} AzH + R-CH(NHC_2H_5)-N(R_1R_2)$$

$$R-CH(NHC_2H_5)-N(R_1R_2) \xrightarrow{H_2} \mathbf{6}$$

$$R-CH(NHC_2H_5)-N(R_1R_2) \longrightarrow \boxed{(R_1R_2)NH} + R-CH=NC_2H_5 \xrightarrow{H_2} \boxed{RCH_2NHC_2H_5}\;(\mathbf{7})$$

$$R-CH(NHC_2H_5)-N(R_1R_2) \xrightarrow{H_2} \mathbf{7}$$

avec $R = HO(CH_2)_4$ et $R_1 = R_2 = CH_3$

ou $R = CH_3$ et $R_1R_2 = -(CH_2)_5-$

(B) Thiols-diméthylamino-2 tétrahydropyranne. — Le cycle tétrahydropyrannique se prête facilement à la réaction d'ouverture de cycle avec les alcanethiols; il se forme le composé **2** accompagné d'une très faible quantité (4 %) de diméthylamino-5 pentanol-1 **6**

$$\text{(diméthylamino-2 tétrahydropyranne)} + RSH \rightleftharpoons HO(CH_2)_4CH(SR)-N(CH_3)_2 \left[\xrightarrow{RSH} HO(CH_2)_5N(CH_3)_2\;(\mathbf{6}) + RS-SR\;(\mathbf{8})\right]$$

et de disulfure de dialkyle **8**. Si l'on remplace l'alcanethiol par l'amino-2 éthanethiol, il y a formation d'(hydroxy-4 butyl)-2 thiazolidine qui après estérification par $SOCl_2$, puis cyclisation en milieu basique, conduit au thia-7 aza-1 bicyclo (4.3.0) nonane [1].

De cette étude nous concluons que l'action des aziridines sur l'α-diméthylaminotétrahydropyranne ne se traduit pas par l'échange fonctionnel que l'on observe avec les amines ([2]), mais donne le composé **1** par coupure de la liaison $C_\alpha - O$; pour ce type de réaction, les aziridines s'apparentent aux thiols plutôt qu'aux amines.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) G. Ricart, D. Couturier et C. Glacet, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 953.
([2]) C. Glacet et D. Veron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction de formation de cyclopropanes à partir d'α-chloroesters dans les conditions de transfert de phase et dans les solvants aprotiques : mécanisme, stéréosélectivité.* Note (*) de Mlle **Isabelle Artaud**, Mmes **Jacqueline Seyden-Penne** et **Paulette Viout**, présentée par M. Henri Normant.

La formation de cyclopropanes à partir d'acrylate de *t*-butyle et de chloracétate de *t*-butyle ou de phénylchloracétate de *t*-butyle ou de menthyle est étudiée dans les conditions de transfert de phase et dans le toluène, le THF et le DMF en présence de *t*-BuOK ou de $(Me_3Si)_2NLi$. Un intermédiaire est isolé; sa formation est irréversible et sa cyclisation détermine la stéréosélectivité de la réaction qui est la même dans les conditions de transfert de phase et dans le DMF.

Plusieurs travaux récents ont montré que la réaction de Darzens s'effectue facilement dans des conditions de transfert de phase [(1), (2)]. Nous avons voulu étudier dans les mêmes conditions, la réaction de formation de cyclopropanes par condensation d'α-chloroesters avec des esters α-éthyléniques (3) en nous attachant plus particulièrement au problème de stéréochimie. Une toute récente publication de A. Jonczyk et M. Makosza (4) nous incite à publier nos premiers résultats.

Dans ce travail, nous examinons la réaction du chloracétate et du phénylchloracétate de *t*-butyle en milieu basique. Cette réaction a été effectuée non seulement dans les conditions de transfert de phase mais également dans le toluène et le DMF en présence de *t*-BuOK et dans le THF en présence de $(Me_3Si)_2NLi$ et de *t*-BuOK.

Le schéma réactionnel est indiqué ci-dessous (3) :

$$\underset{\mathbf{1}}{\text{RCHClCOOR}'} \xrightarrow[\text{base}]{} \underset{\mathbf{1A}}{[\text{RCClCOOR}']^{\ominus}\,\text{M}^{\oplus}}$$

$$\mathbf{1A} + \underset{\mathbf{2}}{\text{CH}_2{=}\text{CHCOO}\,t\text{-Bu}} \rightarrow \underset{\mathbf{3A}}{\text{R}-\text{C(Cl)(COOR}')-\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HCOO}\,t\text{-Bu}\ \ \text{M}^{\oplus}}$$

3A ⟶ 4Z (R, COOR' ; H, COOt.Bu) + (R, COOR' ; COOt.Bu, H) + $Cl^{\ominus}M^{\oplus}$

Nous cherchons également à déterminer l'importance d'une induction asymétrique éventuelle dans les divers milieux considérés. Or, il a été suggéré que les réactions sous contrôle orbitalaire sont plus favorables à l'induction asymétrique que les réactions sous contrôle de charges (5). On sait que le contrôle orbitalaire est plus important quand le réactif électrophile est une double liaison conjuguée plutôt qu'un groupe carbonyle et lorsque le réactif nucléophile tel que **1** A a une charge plus délocalisée : c'est pourquoi nous examinons également la réaction de l'acrylate de *t*-butyle **2** avec le phénylchloracétate de (−) menthyle **1** (R = Ph, R' = (−) menthyle).

MODE OPÉRATOIRE ET RÉSULTATS. — 1° *Dans les solvants organiques anhydres.* — A 10^{-2} mole de **1** et **2** dissous dans 30 cm^3 de solvant est ajoutée 10^{-2} mole d'agent basique; on agite 3 h à température ordinaire. Dans le cas du THF ou du DMF, 100 cm^3 d'éther sont ajoutés; dans tous les cas le mélange est traité par l'eau, décanté, séché. Le solvant est évaporé, le résidu se compose de **4** Z+**4** E parfois accompagné de **1** et (ou) d'un composé chloré dont l'analyse centésimale pour R = Ph, R' = (−) menthyle, les spectres infrarouges et RMN pour R' = menthyle et *t*-Bu montrent qu'il s'agit de **3** :

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ PhCCH_2CH_2COO\,t{-}Bu \\ | \\ COOR' \end{array} \quad \mathbf{3}.$$

Le traitement de ce composé par un équivalent de base dans le DMF et le THF conduit au mélange de **4** Z et **4** E

$$\mathbf{3} \xrightarrow{\text{Base}} \mathbf{4}\,Z + \mathbf{4}\,E.$$

Les différents produits sont dosés par CPG (R = H) ou RMN (R = Ph).

2° *En transfert de phase.* — (*a*) A partir de **1**, R = H, R' = *t*-Bu : 10^{-3} mole de $n\text{-Bu}_4\overset{\oplus}{N}Br^-$ est mise en solution dans 20 cm^3 de soude à 50 % en poids. Un mélange de 10^{-2} mole de **1** (R = H, R' = *t*-Bu) et de **2** purs ou en solution dans 20 cm^3 de benzène sont ajoutés. Après 1 h d'agitation et extraction au benzène, le mélange est traité suivant la méthode habituelle [(2), (6)].

(*b*) A partir de **1**, R = Ph, R' = *t*-Bu ou (−) menthyle : la réaction est effectuée à partir de 10^{-2} mole de **1** (R = Ph) et de **2**, 10^{-2} ou 10^{-3} mole de $n\text{-Bu}_4\overset{\oplus}{N}Br^{\ominus}$, 20 cm^3 de soude et 20 cm^3 de CH_2Cl_2 à reflux de ce dernier ou à température ambiante.

TABLEAU I

Rendement (%)

	Solvants organiques anhydres								Transfert de phase	
	Toluène *t*-BuOK		THF *t*-BuOK		DMF *t*-BuOK	THF $(Me_3Si)_2NLi$				
Nature de 1	4	3	4	3	4	4	3		4	3
R = H, R' = *t*-Bu	26	–	30	–	30	–	–		15	–
R = Ph, R' = *t*-Bu	37	40	–	–	74	–	–		74	26
R = Ph, R' = (−) menthyle	50	30	64	20	83	60	20		60	16

Les produits obtenus sont analogues aux précédents. Les mêmes méthodes de dosage sont utilisées.

Comme l'indique le tableau I, les rendements sont meilleurs avec les phénylchloracétates qu'avec le chloracétate conformément aux considérations de contrôle orbitalaire (5b).

La stéréosélectivité de ces condensations est indiquée dans le tableau II.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — L'ensemble de nos résultats nous permet de tirer des conclusions non seulement sur la stéréosélectivité de la réaction de l'acrylate de *t*-butyle **1** avec divers chloracétates **2** en milieu basique, comme nous nous l'étions proposé, mais encore d'apporter une confirmation du mécanisme antérieurement admis ([3]).

TABLEAU II

Rapport 4 Z/4 E ([a])

Nature de 1	Solvants organiques Toluène *t*-BuOK	THF *t*-BuOK	DMF *t*-BuOK	THF $(Me_3Si)_2NLi$	Transfert de phase
R = H, R′ = *t*-Bu	60/40	52/48	17/83	–	12/88
R = Ph, R′ = *t*-Bu	67/33	–	30/70	–	30/70
R = Ph, R′ = (–) menthyle	> 95/5 ([b])	78/22 ([b])	28/72 ([b])	90/10 ([b])	28/72 ([b])

([a]) Nous avons vérifié que les produits Z et E ne s'isomérisent pas dans les conditions étudiées;

([b]) Le même rapport Z/E est obtenu par action d'un équivalent de base sur **3** dans les mêmes conditions. On n'observe jamais la présence de **1** ni de **2** lors de cette réaction.

Sur le plan de la stéréosélectivité, nous constatons que plus le milieu est associant (toluène > THF > DMF) ou plus le cation est chélaté ($Li^+ > K^+ > \overset{\oplus}{N} Bu_4$: conditions de transfert de phase) ([9]) plus il se forme d'isomère **4** Z : ces conclusions sont en accord avec les données antérieures de la littérature sur d'autres modèles [([3]), ([7])]. L'analogie, déjà observée, entre les résultats obtenus dans les conditions de transfert de phase et en milieu aprotique polaire se retrouve ici [([2]), ([8])].

Pour ce qui est du mécanisme, nous avons montré que **3** A est bien un intermédiaire réactionnel, comme celà avait été supposé, et que sa cyclisation détermine la stéréosélectivité de la réaction. En revanche, contrairement à ce qui avait été suggéré ([7]), il semble que, tout au moins dans notre cas, l'étape de formation de **3** A est irréversible puisque nous n'avons jamais mis en évidence les composés **1** et **2** lors de la cyclisation de **3**.

L'étude de l'induction asymétrique est en cours.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) A. JONCZYK, M. FEDORYNSKI et M. MAKOSZA, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2395; M. MAKOSZA et M. LUDWIKOW, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 13, 1974, p. 665; A. JONCZYK, K. BANKO et M. MAKOSZA, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 266.

([2]) E. D'INCAN et J. SEYDEN-PENNE, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1031.

([3]) L. A. YANOVSKAYA et V. A. DOMBROVSKII, *Russian. Chem. Rev.*, 44, 1975, p. 154 et références citées.

([4]) A. JONCZYK et M. MAKOSZA, *Synthesis*, 1976, p. 387; M. Makosza nous a communiqué son projet d'article. Ces auteurs ont aussi isolé un intermédiaire $PhSO_2CH_2CH_2(CH_3)ClCN$.

([5]) (*a*) NGUYEN TRONG ANH et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 3959; (*b*) G. KYRIAKAKOU, M.-C. ROUX-SCHMITT et J. SEYDEN-PENNE, *Ibid.*, 31, 1975, p. 1883.

([6]) La réaction n'a pas lieu si le solvant organique est CH_2Cl_2; elle n'a pas lieu non plus en présence de quantités stœchiométriques de $n\text{-}Bu_4 \overset{\oplus}{N} Br^{\ominus}$.

([7]) Y. INOUYE, S. INAMASU, M. HORIIKE, M. OHNO et H. M. WALBORSKY, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2907; S. INAMASU, M. HORIIKE et Y. INOUYE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 1393.

([8]) E. D'INCAN et P. VIOUT, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 159.

([9]) *Voir* par exemple J. TERPINSKI, *Rocz. Chemii*, 47, 1973, p. 537.

G.R. 12 *du C.N.R.S.*,
B. P. n° 28,
94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés alcoylants de la série du* 1.3.5 (10) *oestratriène*. Note (*) de MM. **Michel Pons**, **Jean Marchand** et **André Crastes de Paulet**, transmise par M. Max Mousseron.

En vue d'étudier par marquage d'affinité des protéines possédant un site de liaison des œstrogènes, nous avons synthétisé une série de marqueurs diversément substitués sur le noyau 1.3.5 (10) œstratriène. Le bras alcoylant est l'ester ou l'amide des acides iodoacétique ou bromoacétique.

Les halogénoacétates et halogénoacétamides sont des groupements alcoylants utilisés en biochimie structurale pour étudier la réactivité des acides aminés nucléophiles des protéines. Leurs dérivés dans la série 1.3.5 (10) œstratriène permettent le marquage d'affinité des diverses protéines reconnaissant les œstrogènes, tel l'œstradiol deshydrogénase du placenta humain [(1), (2)].

Dans cette Note sont successivement décrits :

1° la méthodologie générale pour réaliser le couplage de l'acide α halogéné sur le noyau stéroïde;

2° une réaction d'oxydation sélective en 17 par voie enzymatique;

3° les principaux détails de synthèse propres à chacun des stéroïdes alcoylants.

1. Couplage de l'acide α halogéné sur le noyau stéroïde. — La synthèse de tous les stéroïdes alcoylants que nous décrivons se termine par l'estérification ou l'amidification d'une fonction hydroxylée ou aminée directement portée par le noyau œstratriène. Cette étape est aussi, en général, celle par laquelle on introduit dans le stéroïde alcoylant le marqueur radioactif : elle doit donc pouvoir être effectuée sur de très faibles quantités de produits (quelques milligrammes) avec de bons rendements, et les produits de réaction doivent être aisément séparables. Notre expérience nous a permis d'établir que la méthode [(3), (4)] d'amidification ou d'estérification utilisant le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agent couplant et le tétrahydrofuranne (THF) comme solvant remplit convenablement ces conditions. Les alcools (ou amines), l'acide, le DCC et la pyridine (pour les estérifications) sont mis en quantité stœchiométrique (0,1 M) dans le THF. Le THF a été préféré au chlorure de méthylène qui favorise la réaction parasite conduisant à l'acylurée.

2. Oxydation sélective en 17 par voie enzymatique. — L'accès à trois stéroïdes alcoylants polyfonctionnels, VII *a*, VII *b* et VII *c* a été résolu, compte tenu des molécules de départ, par l'introduction d'une étape d'oxydation sélective par voie enzymatique de la fonction 17 β OH. Nous avons pour cela utilisé l'étroite spécificité de substrat de l'œstradiol deshydrogénase (EDH) du placenta humain (5). L'oxydation peut être conduite sur des solutions hydroéthanoliques (10 % éthanol, 90 % tampon phosphate pH 9,5, 0,01 M V/V) de stéroïde en concentration 0,1 à 1 mM. Le système oxydant est constitué par 20 UI d'EDH (soit 6 mg) + 120 mg NAD^+/l; le NAD^+ est régénéré, au fur et à mesure de son utilisation, dans la même solution, par le système pyruvate (4 g/l)/lacticodeshydrogénase (2 mg ou 400 UI/l). En 48 h, à $t^0 = 25°C$, le rendement en dérivé 17 oxo (après extraction et séparation des produits organiques) voisine 80 %.

3. Pureté chimique et structure des stéroïdes alcoylants obtenus. — Elles ont été contrôlées par les critères analytiques suivants : chromatographie sur couche mince (CCM), spectrométrie infrarouge [bandes OH, C=O (des cétones, esters ou amides) conformes], spectrométrie de masse et microanalyses conformes. Leur point de fusion

Tableau

Stéroïdes	Substitutions	F	$[\alpha]_D^{20°}$
	IA : X_2=H, X_1=$BrCH_2$-CO-NH-	195-202°	+108°
	IB : X_2=H, X_1=ICH_2-CO-O-	172-175°	+67,5°
	IIA : X_1=H, X_2=ICH_2-CO-NH-	218-222°	+ 68°
	IIB : X_1=H, X_2=$BrCH_2$-CO-O-	124-126°	+ 90°
	IIIA : X=$BrCH_2$-CO-O-	160-162°	+106°
	IIIB : X=ICH_2-CO-O-	134-135°	+124°
	IIIC : X=$BrCH_2$-CH_2-CO-O-	143-143,5°	
	IVA : X_1=R=H, X_2=$BrCH_2$-CO-O-	145°	+46-47°
	IVB : X_1=R=H, X_2=ICH_2-CO-O-	106°	+44-45°
	IVC : X_1=R=H, X_2=ICH_2-CO-NH-	140-142°	+ 43°
	V : X_2=H, R=CH_3, X_1=$BrCH_2$-CO-O	184-188°	
	VIA : X=$BrCH_2$-CO-O-	108°	0
	VIB : X=ICH_2-CO-O-	75-77°	+ 39°
	VIIA : X_2=X_3=X_4=H, X_1=$BrCH_2$-CO-O-	60-65°	
	VIIB : X_1=X_3=X_4=H, X_2=$BrCH_2$-CO-O-		
	VIIC : X_1=X_2=X_4=H, X_3=$BrCH_2$CO-O-	181-183°	+ 39°
	VIID : X_1=X_2=X_3=H, X_4=$BrCH_2$CO-O-	138-139°	
	VIIIA : X_2=H, X_1=ICH_2CO-O-	55-56°	+ 28°
	VIIIB : X_1=H, X_2=ICH_2CO-O-	116-116,5°	+ 44°

(non corrigés) et leur pouvoir rotatoire (solution chloroformique 1 %) sont donnés dans le tableau. Pour leurs homologues radioactifs, les mêmes critères ont été appliqués avec, de plus, un contrôle de pureté radiochimique par analyse CCM et enregistrement de la radioactivité à l'aide d'un compteur sur couche mince « Panax ». Cette pureté a toujours été supérieure à 95 %.

4. Éléments spécifiques de synthèse. — *a*) *Bromoacétoxy*-1-*méthyl*-4-*hydroxy*-17 β-*œstratriène*-1.3.5 (10) : V. — Le méthyl-4-diacétoxy-1-17 β-œstratriène-1.3.5 (10) ([10]) après traitement par la potasse méthanolique 10 % à reflux pendant 1 h, est bromoacétylé

en 1 selon le paragraphe 1. Le rendement ([11]) de la réaction est très faible (10 %) par suite de la formation de produits secondaires (dérivés estérifiés en 17 β : 25 %) et diesters en 1-17 β : 15 %.

b. 2 et 4 halogénoacétates et acétamides de la méthoxy-3-œstrone : I *a*, I *b*, II *a*, II *b*. — La nitration à froid de l'œstrone par HNO_3 en solution acétique ([6]) conduit à la nitro-2-œstrone (Rdt 60 %) et à la 4-nitroœstrone (Rdt 30 %). Ces deux dérivés nitrés sont méthylés en 3 (90 %) par l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent selon ([7]), puis réduits selon ([8]). Les deux aminostéroïdes ainsi obtenus, traités par $BrCH_2CO_2H$ et ICH_2CO_2H selon la méthode du paragraphe 1, conduisent aux amides I *a* et II *a* (80 %).

Ces mêmes aminostéroïdes sont convertis en 2 et 4-hydroxyœstrone par décomposition photochimique ([8]) de leurs sels de diazonium. Les 2 et 4-hydroxyœstrone ainsi obtenues (avec des rendements de 35 à 45 %), estérifiées par ICH_2CO_2H et $BrCH_2CO_2H$ selon le paragraphe 1), conduisent aux esters I *b* et II *b* avec un rendement de 75 %.

c. Esters en 3 de l'œstrone, de l'œstradiol et du 17-desoxy-œstradiol. — L'œstrone, l'œstradiol et le 17-désoxyœstradiol [obtenus par réduction de l'œstrone selon ([9])] sont estérifiés par l'halogéno acide choisi selon le paragraphe 1. Les esters de l'œstrone III *a*, III *b*, III *c* et du 17-désoxyœstradiol VI *a* et VI *b* sont obtenus avec un rendement de 75 %. Les dérivés IV *a* et IV *b* sont obtenus avec un rendement plus faible (55-60 %) par suite de la formation inévitable de dérivés « secondaires » [dérivés estérifiés en 17 β (13 %) et diesters 3, 17 β (15 %)].

d. Iodoacétamido - 3 - hydroxy - 17 β-œstratriène - 1.3.5 (10) : IV *c*. — L'amino - 3 - benzoxy-17 β-œstratriène-1.3.5 (10) est quantitativement saponifié par la potasse méthanolique à reflux, en 45 mn. Traité par ICH_2CO_2H selon le paragraphe 1 l'amide IV *c* est quantitativement formé en 40 mn à 4°C, sans que soit estérifié l'alcool en 17 β.

e. Bromoacétoxy-6 α-acétoxy-3-oxo-17-œstratriène-1.3.5 (10) : VII *a*. — L'œstradiol traité à 25°C pendant 3 h par l'anhydride acétique dans la pyridine conduit quantitativement au dérivé diacétylé : ce dernier est oxydé spécifiquement en position 6 par le chromate de tertiobutyle avec un rendement de 40 %. La réduction par le borohydrure de sodium de cette cétone, suivie de la saponification des deux fonctions ester par la potasse méthanolique, conduit au trihydroxy-3, 6 α, 17 β-œstratriène-1.3.5 (10) (55 %). Ce composé spécifiquement oxydé en 17 selon le paragraphe 2 est ensuite acétylé en 3 par l'anhydride acétique dans la pyridine (2 mn, 25°C) (80 %). La bromoacétylation de la fonction 6 α-OH est réalisée selon le paragraphe 1 (60 %).

f. Acétoxy - 3 - bromoacétoxy - 7 (α+β) - oxo - 17 - œstratriène-1.3.5 (10) : VII *b*. — Le dihydroxy-3, 17 β-oxo-7-œstratriène-1.3.5 (10) réduit en 7 par le tritertiobutyloxyhydrure d'aluminium et de lithium conduit à un mélange 50/50 de dérivés 7 α et 7 β hydroxylés *non séparables*. Ce mélange est spécifiquement oxydé en 17 selon le paragraphe 2 puis acétylé en 3 par l'anhydride acétique dans la pyridine (2 mn, 25 %). La bromoacétylation de la fonction —OH en 7 α+7 β selon le paragraphe 1 conduit au composé VII *b* (50 %) qui est donc un mélange des isomères 7 α et 7 β que nous n'avons pu séparer.

g. Acétoxy-3-bromoacétoxy-11 β-oxo-17-œstratriène-1.3.5 (10) : VII *c*. — Le trihydroxy-3 11 β, 17 β-œstratriène-1.3.5 (10) est sélectivement oxydé en 17 par voie enzymatique, selon le paragraphe 2. puis acétylé en 3 par l'anhydride acétique dans la

pyridine (2 mn, 25°C). La bromoacétylation de la fonction 11 β OH est réalisée selon le paragraphe 1 avec un rendement de 25 % et conduit à VII *c*.

h. Acétoxy-3-*bromoacétoxy*-16 α-*oxo*-17-*œstratriène*-1.3.5 (10) *:* VII *d*.

i. Méthoxy-3-*iodoacétoxy*-16 β*œ-stratriène*-1.3.5 (10) *:* VIII *a*.

j. Méthoxy-3-*iodoacétoxy*-17 β-*œstratriène*-1.3.5 (10) *:* VIII *b*. — L'acétoxy-3-hydroxy-16 α-œstrone [obtenue par acylation sélective de l'hydroxy 16 α-œstrone ([10]) par l'anhydride acétique (pyridine)], le méthoxy-3-iodoacétoxy-16 β-œstratriène-1.3.5 (10) ([10]) et le 3-méthyl œstradiol sont bromoacétylés ou iodoacétylés selon le paragraphe 1 pour donner respectivement VII *d* (Rdt 50 %), VIII *a* (Rdt 25 %) et VIII *b* (Rdt 70 %).

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) M. Pons, J. C. Nicolas, A. M. Boussioux, B. Descomps et A. Crastes de Paulet, soumis *à European J. Biochem.*

([2]) M. Pons, J. C. Nicolas, A. M. Boussioux, B. Descomps et A. Crastes de Paulet, *Febs Letters*, 36, 1973, p. 23-26 et 27-30.

([3]) A. Buzas, F. Canac, C. Eguell et P. Freon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2249.

([4]) A. Buzas, C. Eguell et P. Freon, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 945.

([5]) B. Descomps et A. Crastes de Paulet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 51, 1969, p. 1591-1611.

([6]) H. Werbin et C. Holoway, *J. Biol. Chem.*, 223, 1956, p. 651.

([7]) R. Kuhn et H. Trishmann, *Angew. Chem.*, 1, 1955, p. 32.

([8]) S. Kraychy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1702.

([9]) Huang Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3301.

([10]) Ces stéroïdes de départ proviennent de « Stéraloïds ». Les autres stéroïdes de départ, (non marqués) ont été gracieusement donnés par « Roussel-Uclaf ».

([11]) Les rendements sont relatifs, pour chaque réaction, au produit mis en réaction et sont donnés pour un produit séparé et analytiquement pur.

Unité de Recherches
sur la Biochimie des Stéroïdes,
I.N.S.E.R.M. U 58,
Centre de Recherches
du Val d'Aurelle,
avenue des Moulins,
34000 *Montpellier.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Physisorption sélective du protium et du deutérium par le composé d'insertion* KC_{24}. Note (*) de M. **Philippe Lagrange**, Mlle **Marie-Hélène Portmann** et M. **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

La physisorption sélective à basse température dans le composé KC_{24}, d'un mélange protium-deutérium conduit à un enrichissement en deutérium du sorbat. Le coefficient de partage peut atteindre des valeurs importantes aux faibles teneurs en isotope lourd.

Le composé lamellaire d'insertion KC_{24} de deuxième stade (un intervalle graphitique sur deux est occupé par une couche de métal) possède une structure lacunaire (*fig.* 1) ([1]).

Grâce à cette structure, les isotopes de l'hydrogène ont la possibilité de se physisorber à basse température dans ce composé [([2]), ([3])]. A la saturation, chaque cavité enferme quatre molécules d'hydrogène.

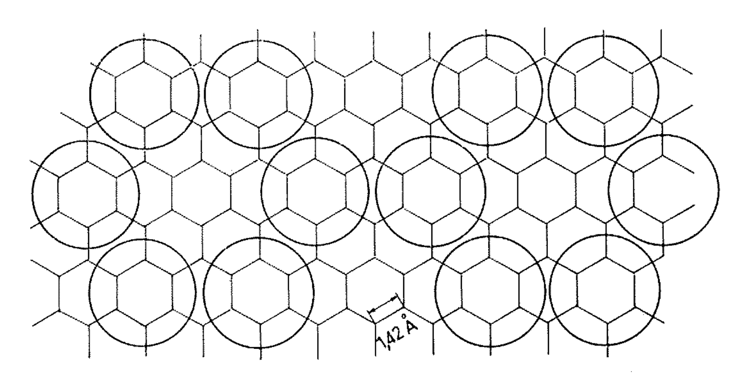


Fig. 1. — Structure à cavités du composé lamellaire K_{24}.

Une étude thermodynamique de la répartition du protium et du deutérium entre un mélange gazeux et une phase sorbée a été réalisée en admettant les deux hypothèses suivantes :

— les molécules se fixent sans dissociation;

— tous les sites de sorption sont occupés.

L'équilibre du système gaz-sorbat est entièrement déterminé par une constante A, qui ne dépend que de la température

$$A = \frac{h'}{d'} \frac{d}{h},$$

h' et d' sont les fractions molaires en protium et deutérium de la phase gazeuse, h et d celles de la phase sorbée.

Cette constante A peut être reliée aux grandeurs thermodynamiques relatives à la sorption des isotopes purs

$$\operatorname{Log} A = \frac{1}{x_l} \int_0^{x_l} \operatorname{Log} \frac{P^e_{H_2}}{P^e_{D_2}} dx,$$

x est le nombre de moles d'hydrogène fixé ramené à un atome de potassium, x_l est la quantité limite, à la saturation; $P^e_{H_2}$ est la pression de protium en équilibre au-dessus du sorbat protium pur et $P^e_{D_2}$ celle relative au sorbat deutérium pur.

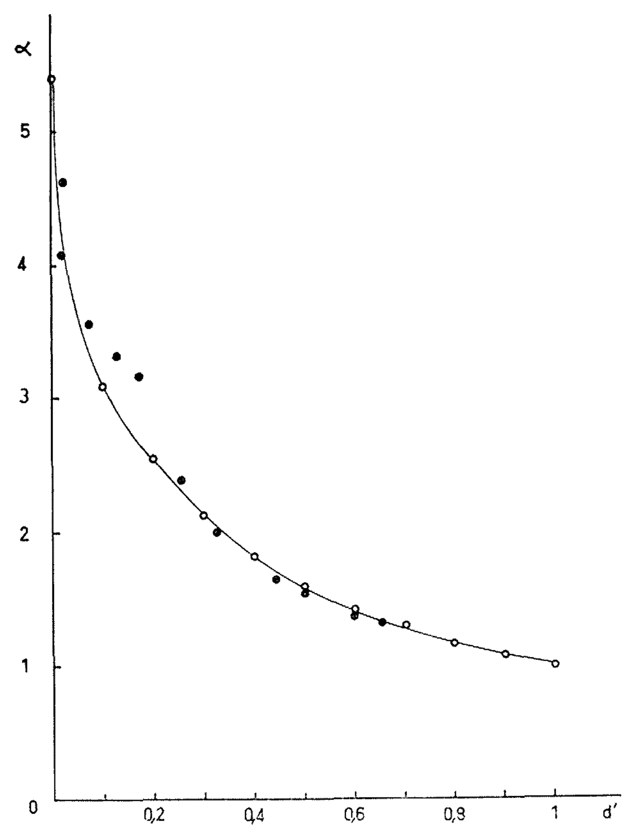


Fig. 2. — Variation du facteur de séparation α en fonction de la composition en deutérium de la phase gazeuse.

Le facteur de séparation isotopique ($\alpha = d/d'$) qui représente le rapport de la fraction molaire en deutérium dans le sorbat à celle correspondante dans le gaz, peut être exprimé en fonction de la constante d'équilibre A :

$$\alpha = \frac{A}{d'(A-1)+1}.$$

La répartition du protium et du deutérium entre les phases gazeuse et sorbée est représentée graphiquement :

– ou par la courbe $\alpha = f(d') = A/d'(A-1)+1$;

– ou par la courbe de partage du deutérium entre les deux phases

$$d = f(d') = \frac{A\,d'}{d'(A-1)+1}.$$

Une étude expérimentale de cette répartition a été effectuée à 77 K sous 330 Torr : des mélanges H_2+D_2 de volume connu sont mis en circulation sur la phase KC_{24} maintenue à 77 K, puis analysés par chromatographie sur colonne d'alumine [(4), (5)].

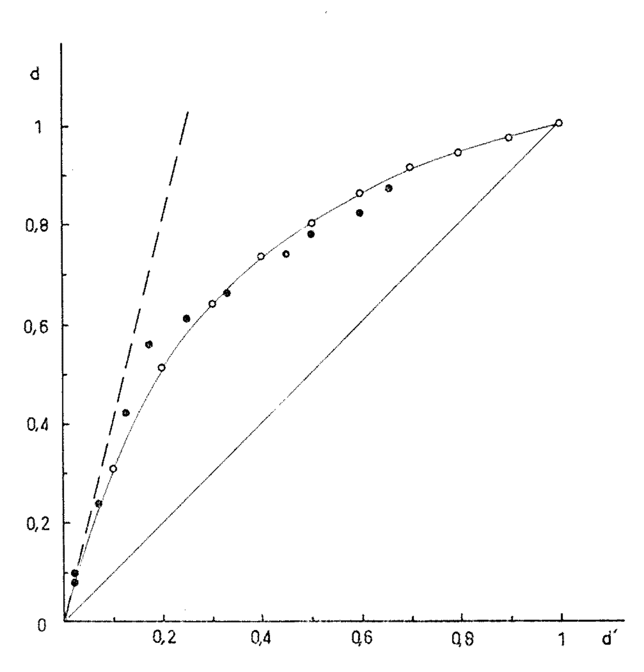


Fig. 3. — Courbe de partage du deutérium entre les deux phases.

L'analyse montre l'absence de l'hydrogène mixte HD, en accord avec les observations de Tamaru (6). Elle permet le calcul des grandeurs *h* et *d*, *h'* et *d'*.

La grandeur A, pente de la droite (d'/d) vs (h'/h) déduite de ces mesures est égale à 4,1.

Cette valeur permet le tracé des deux courbes semi-théoriques $\alpha = f(d')$ et $d = f(d')$ et d'y placer les points expérimentaux (points noirs).

La figure 2 représente la variation du facteur de séparation α en fonction de la composition en deutérium de la phase gazeuse.

La courbe de partage du deutérium entre les deux phases est représentée sur la figure 3. Elle indique un enrichissement notable en deutérium de la phase sorbée au détriment de la phase gazeuse.

La tangente à la courbe de partage à l'origine a une pente qui représente la valeur théorique maximale du facteur de séparation : $\alpha_{max} = 5{,}3$.

La physisorption des mélanges H_2-D_2 par le composé KC_{24} s'effectue donc avec un enrichissement de la phase sorbée en isotope lourd.

Le facteur de séparation est élevé aux faibles teneurs en deutérium.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) P. Lagrange, *Thèse de docteur-ingénieur*, Nancy, 1975, n° C.N.R.S. AO 11379.
(2) K. Watanabe, M. Soma, T. Onishi et K. Tamaru, *Nat. Phys. Sc.*, 233, 1971, p. 160-161.
(3) P. Lagrange, A. Metrot et A. Herold, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 765.
(4) M. H. Portmann, *Thèse de spécialité*, Nancy, 1976.
(5) F. Botter, C. de La Perrière et S. Tischenko, Rapport C.E.A. n° 1962, 1961.
(6) K. Watanabe, T. Kondow, M. Soma, T. Onishi et K. Tamaru, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 333, 1973, p. 51-67.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée
associé au C.N.R.S. n° 158,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Synthèse de quelques intermédiaires impliqués dans l'apparition des biomonomères dans les systèmes* CH_4/NH_3 et $CH_4/NH_3/H_2O$. Note (*) de MM. **Cristofor Simionescu, Severian Dumitriu, Victor Bulacovschi, Bogdan Simionescu** et **Valentin Popa**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition dans le plasma froid des mélanges CH_4/NH_3 et $CH_4/NH_3/H_2O$ conduit à l'obtention d'acide cyanhydrique, d'amines et de nitriles. Les conditions optimales de synthèse de ces produits ont été établies.

La synthèse abiogène de quelques composés d'intérêt biologique peut être réalisée à partir de nombreux mélanges gazeux — atmosphères primaires hypothétiques — sous l'action de différentes formes d'énergie. On constate la formation de produits intermédiaires réactifs capables de se recombiner diversement pour conduire aux biomonomères.

TABLEAU I

Composition de la phase gazeuse obtenue par décomposition du mélange CN_4/NH_3 *dans le plasma froid*

(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)
Torr/Torr	% relatifs									
0,35	–	–	–	–	–	–	0,06	–	Traces	Traces
0,60	0,15	–	0,23	0,23	0,16	49,32	0,19	0,11	0,56	0,17
1,00	0,19	–	0,23	0,12	0,01	80,52	0,21	0,08	5,20	0,58
1,64	0,04	2,44	0,16	0,21	0,03	65,50	0,35	0,28	2,76	0,52
2,90	–	2,39	0,23	0,12	0,03	60,81	0,26	0,09	2,66	0,41

(A) CH_4/NH_3; (B) CH_4; (C) C_2H_4; (D) *n*-butane; (E) C_5; (F) C_6; (G) HCN; (H) CH_3CN; (I) $CH_2{=}CH{-}CN$; (J) CH_3NH_2; (K) $(CH_3)_2NH$.

L'étude de la décomposition des mélanges CH_4/H_2O dans le plasma froid, dans un réacteur dynamique ([1]) qui permet le captage des produits de réaction à basse température, a mis en évidence la formation d'une gamme variée de composés — aldéhydes, cétones, alcools, acides.

Dans cette Note sont analysés les produits de réaction obtenus dans les systèmes CH_4/NH_3 et $CH_4/NH_3/H_2O$ en insistant sur les conditions optimales de synthèse de l'acide cyanhydrique, des amines et des nitriles.

Les produits gazeux et liquides ont été analysés par chromatographie gazeuse (chromatographe « Carlo Erba, Modèle GV », avec programmation de température) dans les conditions suivantes : gaz porteur — argon, 17 ml/mn; phase stationnaire — « Porapak Q » ; isotherme basse, 85°C; isotherme haute, 210°C; vitesse de chauffage, 17°C/mn; détecteur, 240°C; vaporisateur, 250°C.

La décomposition du mélange CH_4/NH_3 dans le plasma froid conduit à la formation d'une large gamme de produits (tableau I), déterminée par le rapport des deux composants.

L'augmentation du rapport CH_4/NH_3 jusqu'à 1,00 est favorable à la formation de l'acide cyanhydrique qui atteint une concentration maximale tant dans la phase gazeuse (tableau I) que dans la phase liquide (*fig.* 1). Dans ce cas, la concentration des

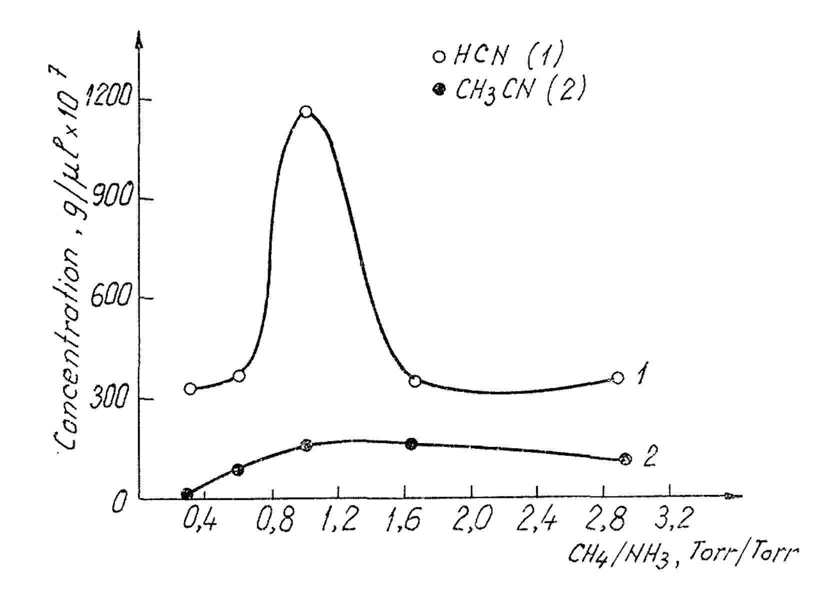


Fig. 1. — Influence du rapport CH_4/NH_3 sur la concentration de l'acide cyanhydrique (1) et de l'acétonitrile (2) dans la phase liquide.

radicaux méthyle augmente (²) et ils réagissent avec les radicaux NH, pour conduire à l'acide cyanhydrique : [réactions (1)-(6)]

(1) $$CH_4 \rightarrow CH_2\!: + H_2$$

(2) $$CH_2\!: + CH_4 \rightarrow \begin{cases} C_2H_4 + H_2 \\ 2CH_3 \\ \downarrow\uparrow \\ C_2H_6 \end{cases}$$

(3) $$NH_3 \rightarrow NH\!: + H_2$$

(4) $$NH_3 \rightarrow NH_2 + H^{\cdot}$$

(5) $$CH_3 + NH_2 \xrightarrow{M} CH_3NH_2$$

(6) $$CH_3 + NH\!: \rightarrow CH_3NH^* \xrightarrow{M} CH_3NH^{\cdot}$$
$$CH_3NH^* \rightarrow HCN + H_2 + H^{\cdot}$$

La diminution de la concentration de l'ammoniac dans le mélange de départ accroît sa stabilité ([3]); la quantité d'acide cyanhydrique dans les produits formés diminue. Cette stabilité croissante de l'ammoniac est confirmée par sa variation de concentration dans la phase liquide (*fig.* 2).

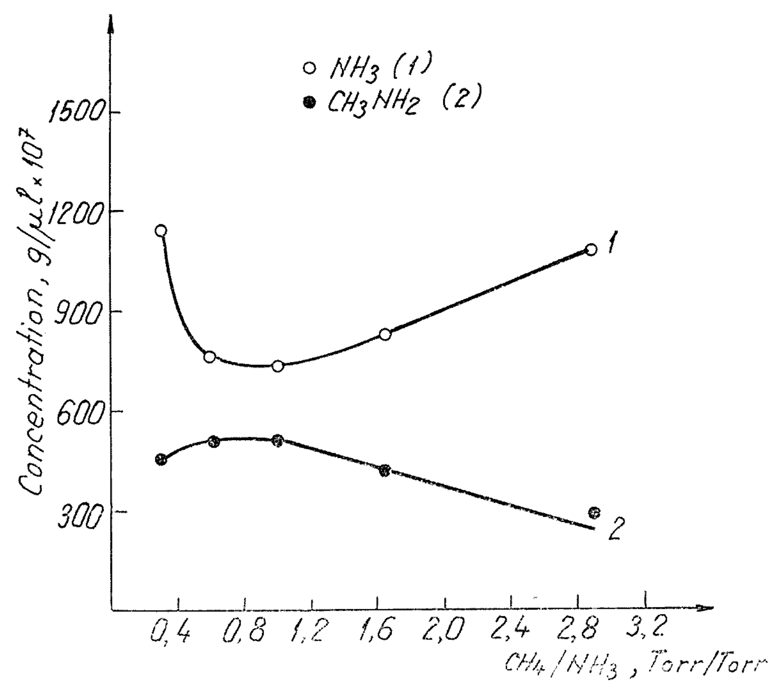


Fig. 2. — Influence du rapport CH_4/NH_3 sur la concentration de l'ammoniac (1) et de la méthylamine (2) dans la phase liquide.

La même considération explique les concentrations maximales existant aussi pour les autres produits identifiés.

L'introduction de l'eau dans le système méthane-ammoniac modifie la composition du produit formé, particulièrement sous l'aspect quantitatif (tableau II).

TABLEAU II

Composition de la phase liquide obtenue par décomposition du mélange $CH_4/NH_3/H_2O$ *dans le plasma froid* (*)

$CH_4/NH_3/H_2O$ — Torr/Torr/ml.h^{-1}	NH_3	HCN	CH_3NH_2	CH_3CN	$CH_2=CH-CN$
	g/μl.10^7				
2,5/5,0/0,000 44	1 703,12	335,36	354,32	8 739,51	57,94
4,6/2,8/0,003 69	3 116,40	2 280,48	381,82	3,20	139,46
4,2/2,1/0,000 74	2 862,50	1 475,60	253,53	23,24	512,63

(*) Sont indiqués seulement les composés qui font l'objet de la discussion.

L'oxygène formé par la décomposition de l'eau dans le plasma froid bloque les réactions entre les radicaux méthyle (4). Ceux-ci peuvent participer par la suite aux réactions de formation de l'acide cyanhydrique [réaction (6)], de la méthylamine [réaction (5)] et de l'acétonitrile. En même temps, la présence de l'eau dans le système détermine la formation de l'éthylène (4), source de synthèse de l'acrylonitrile (5).

Ces données expérimentales prouvent que la décomposition dans le plasma froid des mélanges CH_4/NH_3 et $CH_4/NH_3/H_2O$ conduit à l'obtention d'importantes quantités d'acide cyanhydrique, intermédiaire majeur dans la synthèse des acides aminés et des hydroxyacides [réactions (7)-(10)] :

$$R-CHO+NH_3+HCN \rightarrow R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CN+H_2O \qquad (7)$$

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CN+2\,H_2O \rightarrow R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH+NH_3 \qquad (8)$$

$$R-CHO+HCN \rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CN \qquad (9)$$

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CN+2\,H_2O \rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH+NH_3 \qquad (10)$$

En même temps, on constate la présence de l'acétonitrile, intermédiaire dans la formation des purines et pyrimidines (6). La formation des radicaux cyan en grande quantité favorise les réactions de phosphorylation, réactions qui seront analysées dans des prochains travaux.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) Cr. I. Simionescu, S. Dumitriu, V. Bulacovschi et V. I. Popa, *Z. Naturforsch.* (sous presse).
(2) Cr. I. Simionescu, S. Dumitriu, V. Bulacovschi et D. Onac, *Z. Naturforsch.*, 30 *b*, 1975, p. 516.
(3) G. Toupance, F. Raulin et R. Buvet, *Origins of Life*, 6, 1975, p. 83.
(4) Cr. I. Simionescu, S. Dumitriu et V. I. Popa, *Z. Naturforsch.*, 31 *b*, 1976, p. 466.
(5) A. Toupouzkhanian, J. d'Incan, J. Janin, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 506.
(6) R. M. Lemmon, *Chem. Rev.*, 70, 1970, p. 95.

Institut polytechnique,
Str. Universitatii, n° 16,
Jassy,
République socialiste de Roumanie.

CATALYSE. — *Étude de la réaction de conversion ortho-parahydrogène en phase adsorbée : cas du monoxyde d'azote, comparaison avec l'oxygène.* Note (*) de M. **Jacques Dericbourg**, transmise par M. Jean Barriol.

La catalyse de la réaction de conversion par le monoxyde d'azote adsorbé sur le graphite est étudiée à 90 K et aux faibles taux de recouvrement; une comparaison de son activité catalytique avec celle de l'oxygène permet de conclure que, dans ce domaine, le monoxyde d'azote n'est vraisemblablement pas associé.

La molécule de monoxyde d'azote NO se présente sous deux états, l'état fondamental $^2\pi_{1/2}$ diamagnétique — bien que la molécule possède un électron non apparié — l'état $^2\pi_{3/2}$ paramagnétique situé à 121,1 cm^{-1} au-dessus de l'état fondamental [(1), (2)]. Seule la molécule dans l'état $^2\pi_{3/2}$ sera active envers la réaction de conversion.

Le monoxyde d'azote peut s'associer, formant alors une molécule dimère N_2O_2 diamagnétique, comme le montre l'interprétation du spectre infrarouge (3). Alors que le gaz est presque exclusivement constitué de monomères, à l'inverse le monoxyde d'azote est dimérisé à plus de 95 % dans les états liquide et solide (4).

Selon que l'on opère au-delà ou en deçà de la température critique de condensation bidimensionnelle, l'adsorption physique permet de passer progressivement ou non d'une phase bidimensionnelle diluée à des phases denses bidimensionnelles voire tridimensionnelles. Qu'en est-il de la dimérisation de NO dans ces phases bidimensionnelles?

Les techniques particulièrement bien adaptées à l'étude du problème de la dimérisation, telles que la RPE, la spectroscopie infrarouge, sont d'application délicate dans le cas de la physisorption, exigeant pour des raisons de sensibilité, une grande aire spécifique par unité de volume, aire généralement obtenue avec des adsorbants mal définis; elles ont conduit à des travaux dont les résultats sont intéressants certes, mais partiels, insuffisamment reproductibles et limités à un aspect purement qualitatif. A l'opposé les isothermes d'adsorption effectuées sur des surfaces uniformes fournissent des résultats expérimentaux fiables, mais sont mal adaptées au problème de la dimérisation proprement dit. La réaction de conversion ortho-parahydrogène permet par sa sensibilité, l'utilisation d'une technique adaptée — puisque cette réaction est sensible à la présence de molécules paramagnétiques — et d'une surface uniforme. Il était donc intéressant vu le support idéal que constitue le graphite, offrant une face cristallographique quasi-parfaite, d'étudier par cette réaction les propriétés magnétiques du film de NO. Cette Note est limitée au cas des faibles taux de recouvrement de la surface — inférieurs à 10 % — à une température (90 K) supérieure à la température critique de condensation bidimensionnelle (87 K) de sorte que nous avons affaire à un film bidimensionnel gazeux.

Résultats. — L'expérience montre que la réaction de conversion obéit à une loi cinétique du premier ordre

$$\text{Log}\frac{x-x_e}{x_0-x_e} = -k\frac{S}{n_{H_2}}t,$$

x, pourcentage en parahydrogène de la phase gazeuse; e, 0, indices relatifs à l'équilibre et à l'instant initial; S, aire de la surface de l'adsorbant; n_{H_2}, nombre de molécules

d'hydrogène contenues dans le réacteur; t, temps; k, constante de vitesse exprimée en molécules $m^{-2}.s^{-1}$; θ, taux de recouvrement de la surface; O_2, NO, indices relatifs à l'oxygène et au monoxyde d'azote.

On trouve ainsi à 90 K :

pour l'oxygène $k = 5.10^{16}\,\theta_{O_2}$,

pour le monoxyde d'azote $k = 2{,}8.10^{15}\,\theta_{NO}$,

soit un rapport des activités O_2 par rapport à NO égal à 18.

INTERPRÉTATION. — Le fait qu'il y ait catalyse démontre la présence de molécules NO paramagnétiques. Le film adsorbé n'est pas dimérisé comme l'est le solide à cette température, ce qui n'exclut pas *a priori* un éventuel équilibre entre les monomères et les dimères sur la surface. Examinons l'aspect quantitatif du problème. Le pourcentage de monomères dans l'état $^2\pi_{3/2}$ paramagnétique est donné par la relation

$$\%\,NO^2\,\pi_{3/2} = (1+e^{346{,}2/RT})^{-1},$$

relation obtenue en calculant par la statistique de Maxwell-Boltzman, la population de chacun des deux états, dont la différence d'énergie est de 121,1 cm^{-1}, soit 346,2 cal/mole. Ainsi à 90 K ce pourcentage n'est que de 12,6 % et les constantes de vitesse rapportée aux seules molécules paramagnétiques deviennent

$$k = 2{,}2.10^{16}\,\theta_{NO(^2\pi_{3/2})} \quad \text{pour NO},$$
$$k = 5.10^{16}\,\theta_{O_2} \quad \text{pour } O_2,$$

ce qui ramène le rapport des activités catalytiques à la valeur 2. Les molécules d'oxygène et de monoxyde d'azote ayant des diamètres moléculaires voisins — 3,61 Å pour O_2 contre 3,69 Å pour NO — les diamètres collisionnels avec l'hydrogène sont les mêmes dans les deux cas; par suite l'origine du rapport 2 se situe davantage dans la probabilité de transition entre les deux premiers états ortho et parahydrogène. Le modèle élaboré par Wigner (5) conduit à une probabilité proportionnelle à t^2/r^8 où t et r sont respectivement les temps et rayon d'interaction entre la molécule d'hydrogène et la molécule paramagnétique; on constate dans cette expression qu'une différence de 10 % dans les rayons d'interaction suffit pour rendre compte de ce facteur 2.

Nous pouvons alors admettre avec la précision que permet l'utilisation de telles grandeurs, que le film de monoxyde d'azote adsorbé sur le graphite à 90 K et aux faibles taux de recouvrement, est composé de monomères. Naturellement il se peut qu'à des taux de recouvrement plus importants et notamment dans des phases denses, ou à des températures plus basses, il apparaisse des dimères diamagnétiques (6).

(*) Séance du 9 février 1976.

(1) J. H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, 1932, p. 262.

(2) H. BIZETTE, *Thèse*, Paris, 1946.

(3) C. E. DINERMAN et G. E. EWING, *J. Chem. Phys.*, 54, 2, 1970, p. 626.

(4) H. BIZETTE et B. TSAI, *Comptes rendus*, 206, 1936, p. 1288.

(5) E. WIGNER, *Z. Phys. Chem.*, Leipzig 23 B, 1933, p. 28.

(6) J. DERICBOURG, *Thèse*, Nancy, 1975.

Centre de Cinétique physique et chimique du C.N.R.S., route de Vandoeuvre, 54600 Villers-Nancy.

MÉTALLURGIE. — *Comportement plastique du polycristal anisotrope* (1).

Note (*) de MM. **Raymond d'Haeyer** et **Jacques Gouzou**, transmise par M. Paul Bastien.

Des mesures de limite élastique sur micro-éprouvettes prédéformées, l'essai de traction sur éprouvette large et l'essai de traction uniaxé sont utilisés pour étudier la loi de consolidation du polycristal anisotrope dans le domaine du rétreint. Les résultats donnés par ces trois types d'essai, joints à ceux que donne l'essai de gonflement sous pression hydrostatique (2), permettent de connaître entièrement le comportement plastique du polycristal anisotrope soumis à un jeu de contraintes quelconque.

Nous avons étudié récemment la loi de consolidation d'un matériau en traction biaxée (2). Dans cette sollicitation, les contraintes principales σ_1 et σ_2 se situent dans le plan de la tôle ($\sigma_1 \geqq \sigma_2 > 0$, σ_3 négligeable); les déformations ε_1 et ε_2 sont positives, ε_2 pouvant toutefois s'annuler dans certains cas.

Nous examinons maintenant le comportement plastique du polycristal anisotrope dans le domaine du rétreint. Dans ce type de sollicitation, la contrainte σ_1 et la déformation ε_1 restent positives; la contrainte σ_2 peut être positive, nulle ou négative; la déformation ε_2 est en principe négative, mais elle s'annule parfois.

Les résultats de nos essais sont interprétés sur la base de la théorie plastique proposée en (3). Rappelons que cette théorie, qui cherche à transposer au polycristal les lois de plasticité les plus importantes du monocristal, admet :

— que la déformation résulte de la superposition de glissements plastiques (G_{12}, G_{23}, G_{31}) dans les six plans à 45° des contraintes principales

$$\varepsilon_1 = G_{12} - G_{31}, \qquad \varepsilon_2 = G_{23} - G_{12}, \qquad \varepsilon_3 = G_{31} - G_{23}; \tag{1}$$

— que les contraintes à mettre en œuvre pour poursuivre la déformation au-delà d'un certain stade sont liées à ces glissements plastiques par trois relations qui font intervenir les trois cisions maximales :

$$\left\{\begin{array}{l} \tau_{12} = f_{12}(G_{12}, G_{23}, G_{31}), \qquad \tau_{23} = f_{23}(G_{12}, G_{23}, G_{31}) \\ \qquad\qquad \tau_{31} = f_{31}(G_{12}, G_{23}, G_{31}). \end{array}\right. \tag{2}$$

Dans le cas simple d'une tôle plastiquement isotrope dans son plan, les fonctions f_{23} et f_{31} sont identiques. Pour déterminer expérimentalement les relations (2) pour une tôle de ce type, il faut utiliser différents essais. Deux d'entre eux sont particulièrement intéressants parce qu'ils ne font intervenir qu'un seul groupe de glissements à 45° des contraintes principales :

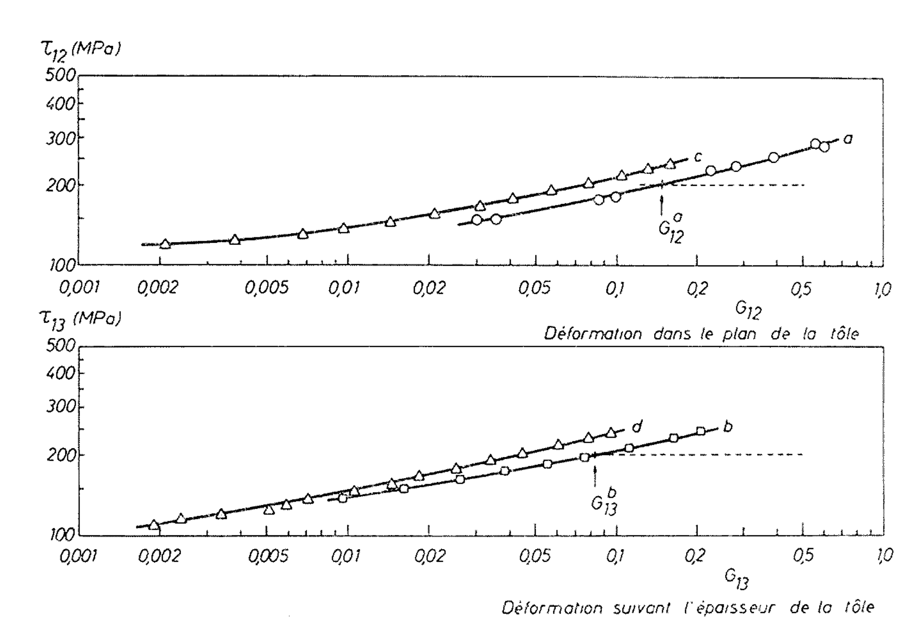
— des mesures de limite élastique faites sur des micro-éprouvettes de traction découpées dans une région bien choisie d'un embouti : ces mesures conduisent à la courbe *a* de la figure, qui décrit l'aptitude de la tôle à se déformer dans son plan (glissements du groupe G_{12});

— un essai de traction sur une éprouvette courte et très large : cet essai conduit à la courbe *b* de la figure, qui mesure l'aptitude de la tôle à s'amincir (glissements du groupe G_{31}).

Pour calculer la loi théorique correspondant aux courbes *a* et *b*, nous admettons que la contrainte τ_{ij} peut se mettre sous la forme

$$\tau_{ij} = \tau_0 + \tau_c, \quad (3)$$

où τ_0 est la contrainte à mettre en œuvre pour déplacer une dislocation en luttant contre tous les défauts structuraux autres que ceux dus à la déformation plastique, et où τ_c est la contrainte à appliquer pour lutter contre l'ensemble des défauts structuraux apportés par la déformation.



Relation entre les cisions maximales et les glissements plastiques à 45° des contraintes principales, dans la déformation en rétreint d'un acier doux. ○, mesures de limite élastique sur micro-éprouvettes pré-déformées plastiquement; □, essai de traction sur éprouvette large; △, essai de traction uniaxé.

Dans le calcul de τ_c, nous admettons que le nombre N de sources de dislocations dans chaque grain augmente avec la déformation plastique, et qu'il est en même temps proportionnel à $d^{1/2}$:

$$N = K\, d^{1/2}\, G_{ij}^{m}, \quad (4)$$

où *d* est le diamètre du grain, K et *m* étant deux paramètres qui seront déterminés expérimentalement. En étudiant la géométrie de la déformation, on peut calculer le nombre de dislocations émises à tout instant par chaque source, et connaissant ce nombre, la distance qui sépare deux dislocations coin de même signe dans un même plan de glissement

$$\frac{1}{2}\, b\, K\, d^{1/2}\, G_{ij}^{m-1}, \quad (5)$$

b étant le vecteur de Burgers. A partir de cette distance, on calcule la répulsion qui s'exerce entre deux dislocations, et la relation (3) devient

(6) $$\tau_{ij} = \tau_0 + \frac{G d^{-1/2}}{\pi (1-\nu) K} G_{ij}^{1-m},$$

G étant le module d'élasticité transversal, et ν le coefficient de Poisson.

On sait que la contrainte τ_0 croît avec la vitesse des dislocations. Si nous admettons que cette croissance est liée au logarithme de la vitesse de déformation, et que la loi (4) reste valable quand la vitesse de déformation se modifie, la relation (6) se transforme pour donner la loi de consolidation théorique

(7) $$\tau_{ij} = A_{ij} + B_{ij} \ln \dot{G}_{ij} + C_{ij} G_{ij}^{n_{ij}},$$

qui correspond à l'action d'un seul glissement plastique G_{ij}. Cette loi théorique est en bon accord avec les courbes expérimentales a et b.

L'essai de traction uniaxé fait intervenir simultanément, et dans un rapport à peu près constant, deux groupes de glissements plastiques à 45° des contraintes principales. Cet essai conduit aux courbes c et d, qui se situent en général au-dessus des courbes a et b, ce qui s'explique par le phénomène de consolidation latente.

Les informations tirées des courbes a, b, c et d, jointes à celles que donne l'essai de gonflement (2), permettent de décrire entièrement le comportement plastique du matériau. Pour une tôle plastiquement isotrope dans son plan, on aboutit aux relations :

(8) $$|\tau_{12}| = A_{12} + B_{12} \ln |\dot{G}_{12}| + C_{12} [|G_{12}| + a |G_{23}| + a |G_{31}|]^{n_{12}},$$

(9) $$|\tau_{23}| = A_{13} + B_{13} \ln |\dot{G}_{23}| + C_{13} [b |G_{12}| + |G_{23}| + c |G_{31}|]^{n_{13}},$$

(10) $$|\tau_{31}| = A_{13} + B_{13} \ln |\dot{G}_{31}| + C_{13} [b |G_{12}| + c |G_{23}| + |G_{31}|]^{n_{13}},$$

qui sont écrites en tenant compte de ce que les contraintes τ_{ij} et les glissements G_{ij} peuvent avoir l'un ou l'autre signe.

Les courbes a et b permettent de caractériser l'aptitude à l'emboutissage dans le domaine du rétreint. L'étude de l'emboutissage d'un godet cylindrique montre en effet que le danger de rupture est fonction de deux facteurs :

— l'effort maximal d'emboutissage, qui dépend surtout des contraintes mises en œuvre pour déformer la tôle entre la matrice et le serre-flan : le niveau de contraintes associé à cette déformation correspond à la courbe a, et il est intéressant que cette courbe se situe assez bas;

— l'aptitude de la tôle à résister à un effort donné au niveau de l'arrondi du poinçon : le niveau de contraintes qui correspond à cette déformation correspond à la courbe b, et il est intéressant que cette courbe se situe relativement haut.

En considérant l'action simultanée de ces deux facteurs, et en observant que les courbes a et b sont, au-delà d'un certain niveau de contraintes, presque rectilignes et pratiquement parallèles, on peut caractériser l'aptitude au rétreint par le rapport des deux glissements G_{12}^{a} et G_{13}^{b} correspondant à une même valeur de la contrainte

tangentielle τ_{12} ou τ_{13}, dans le domaine où les courbes *a* et *b* sont à peu près rectilignes

$$(11) \qquad r^* = \frac{G^a_{12}}{G^b_{13}}.$$

Cette quantité caractérise mieux le comportement au rétreint que le coefficient d'anisotropie *r* mesuré en traction uniaxée.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) Recherches exécutées sous les auspices de la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier (C.E.C.A.) et de l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I.R.S.I.A.).

([2]) R. d'HAEYER et J. GOUZOU, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 737.

([3]) J. GOUZOU et R. d'HAEYER, *Metallurgical Reports CRM*, 39, 1974, p. 11.

Centre de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val-Benoît,
B-4000 *Liège, Belgique.*

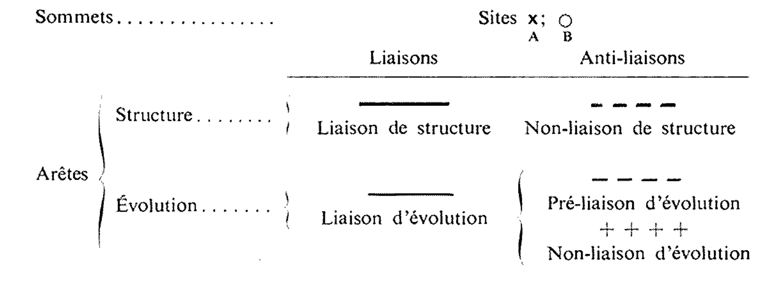
CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Prévision théorique du point de gélification dans les systèmes multidimensionnels d'ordre II.* Note (*) de MM. **Dominique Durand** et **Claude-Marcel Bruneau**, transmise par M. Georges Champetier.

Une nouvelle méthode de prévision théorique du point de gélification est appliquée aux systèmes multidimensionnels d'ordre II, c'est-à-dire composés de monomères de fonctionnalités variées dont les sites appartiennent à deux espèces distinctes A et B coréactives. Cette méthode permet d'étudier avec une grande généralité tous les systèmes et en particulier les systèmes composés de monomères mixtes (porteurs à la fois de sites A et B).

Dans une Note précédente [1], nous avons développé une méthode générale permettant de prévoir théoriquement le taux d'avancement à la gélification et nous l'avons appliqué à l'étude des systèmes multidimensionnels d'ordre I. Nous envisagerons ici le cas des systèmes multidimensionnels d'ordre II, c'est-à-dire des systèmes dont les sites réactifs portés par les monomères appartiennent à deux espèces distinctes A et B coréactives.

TABLEAU I

Représentation schématique des éléments constitutifs des graphes de soutien



Le modèle mathématique que nous avons développé [2] permet de décrire l'évolution de tels systèmes et en particulier de déterminer le point de gélification par une méthode beaucoup plus directe et générale que les théories précédentes [[3], [4]]. Nous nous limiterons dans cette Note à des systèmes à sites équiréactifs mais présentant la plus grande généralité possible quant à la fonctionnalité et à la composition de leurs unités monomères; certains de ces systèmes n'étaient pas envisageables auparavant.

Les graphes représentatifs des systèmes macromoléculaires étudiés, décrits à l'aide du modèle mathématique [2], sont des graphes connexes appelés *graphes de soutien* dont les éléments sont les suivants : les *sommets* représentent les sites réactifs du système. Ces derniers se répartissent en diverses classes selon l'espèce du site, la fonctionnalité et la composition du monomère qui le porte. Les *arêtes* qui lient entre eux les sommets se répartissent en deux grandes classes : (1) les *arêtes de structure* et (2) les *arêtes d'évolution.*

(1) Les arêtes de structure se divisent elles-mêmes en deux groupes : les *liaisons de structure* qui joignent deux à deux tous les sites appartenant à un même monomère et les *non-liaisons de structure* qui groupent par paires les sites monofonctionnels indépendemment de l'espèce à laquelle ils appartiennent.

(2) Les arêtes d'évolution se répartissent en trois groupes : les *liaisons d'évolution* qui unissent deux sites ayant réagi mutuellement; les *pré-liaisons d'évolution* qui unissent deux sites chimiquement coréactifs, mais qui n'ont pas encore réagi et les *non-liaisons d'évolution* qui n'existent que dans les systèmes non stœchiométriques et qui joignent deux sites de l'espèce excédentaire.

Les représentations schématiques de ces différents éléments sont données dans le tableau I.

TABLEAU II

Classification des états. Systèmes multidimensionnels d'ordre II, $r < 1$

États	États de structure C^S	États d'évolution C^E
États liants C^L	C_A^{LS} ———— $\underset{j}{\times}$ $f_j > 1$; $f_{A_j} \geqq 1$	C_A^{LE} ———— $\underset{j}{\times}$ $f_{A_j} \geqq 1$
	C_B^{LS} ———— $\underset{j}{\circ}$ $f_j > 1$; $f_{B_j} \geqq 1$	C_B^{LE} ———— $\underset{j}{\circ}$ $f_{B_j} \geqq 1$
États non liants C^{NL}	C_A^{NLS} — — — $\underset{j}{\times}$ $f_j = f_{A_j} = 1$	C_A^{NLE} — — — $\underset{j}{\times}$ $f_{A_j} \geqq 1$
	C_B^{NLS} — — — $\underset{j}{\circ}$ $f_j = f_{B_j} = 1$	C_B^{NLE} $\overline{+}$ $\overline{+}$ $\overline{+}$ $\underset{j}{\circ}$ $f_{B_j} \geqq 1$

Les arêtes et les sites définis ci-dessus forment les événements élémentaires générateurs des graphes de soutien. Comme les sites et les arêtes, les événements élémentaires se répartissent en différentes espèces. Puis nous définissons un processus discret qui évolue entre états, chaque état correspondant à une espèce ou à une suite d'espèces d'événements élémentaires.

Tous les états considérés ici sont des couples arête-site. Les différentes classes d'états envisagées sont schématisées dans le tableau II, j désignant un type de monomère caractérisé par deux paramètres : la fonctionnalité en sites A (f_{A_j}) et la fonctionnalité en sites B(f_{B_j}). L'une de ces deux fonctionnalités peut être nulle si le monomère ne comporte que des sites A ou des sites B.

Nous distinguerons deux grandes classes d'états : la classe des *états liants* C^L dont les arêtes sont des liaisons (liaison de structure ou liaison d'évolution) et la classe des états *non liants* C^{NL} dont les arêtes sont des anti-liaisons (non-liaison de structure, pré-liaison d'évolution ou non-liaison d'évolution). Chacune de ces deux classes étant divisée en deux groupes selon la nature des arêtes : structure ou évolution; chacun de ces groupes se divisant lui-même en deux sous-groupes selon que les sites appartiennent à l'espèce A ou B.

Le critère de gélification que nous utiliserons [(1), (2)] se définit ainsi : il y a possibilité de formation d'une macromolécule infinie, c'est-à-dire gélification, lorsque le nombre moyen de chemins liants (suites d'états liants) ζ entre deux états liants identiques devient égal ou supérieur à 1.

Envisageons dès lors un système très général comportant j types différents d'unités monomères, de fonctionnalité respective f_j :

$$f_j = f_{A_j} + f_{B_j}.$$

Soit m_j le nombre de moles de monomères du type j; ρ_{A_j} et ρ_{B_j} les proportions respectives de sites A et B appartenant à ce type de monomère :

$$\rho_{A_j} = m_j f_{A_j} / \sum_j m_j f_{A_j}, \qquad \sum_j \rho_{A_j} = 1,$$

$$\rho_{B_j} = m_j f_{B_j} / \sum_j m_j f_{B_j}, \qquad \sum_j \rho_{B_j} = 1.$$

Soit r le rapport stœchiométrique; p_A et p_B les taux d'avancement respectifs en sites A et B avec la relation :

$$p_B = r p_A, \quad r = \sum_j m_j f_{A_j} / \sum_j m_j f_{B_j}.$$

Les différentes chaînes liantes joignant deux états liants d'évolution de la classe C_A^{LE} peuvent se schématiser ainsi :

$$\overset{E_A^{LE}}{\text{---x}}\ \overset{E_B^{LS}}{\text{---o}}\ \overset{E_A^{LE}}{\text{---x}}$$

$$\overset{E_A^{LE}}{\text{---x}}\ \overset{E_A^{LS}}{\text{---x}}\ \overset{E_B^{LE}}{\text{---o}}\left[\overset{E_A^{LS}}{\text{---x}}\ \overset{E_B^{LE}}{\text{---o}}\right]_k \overset{E_B^{LS}}{\text{---o}}\ \overset{E_A^{LE}}{\text{---x}}, \qquad 0 \leqq k \leqq \infty.$$

En sommant sur tous les états liants d'évolution initiaux et finals possibles, nous obtenons, pour le nombre moyen de chemins liants ξ entre deux quelconques des états liants d'évolution de l'ensemble C_A^{LE}, l'expression suivante :

(1) $$\xi = \sum_j{}^{\prime} \rho_{A_j} f_{B_j} p_B \sum_j \rho_{A_j} + \sum_j \rho_{A_j}(f_{A_j}-1) p_A \frac{\sum_j \rho_{B_j}(f_{B_j}-1) p_B \sum_j \rho_{A_j}}{1-\sum_j \rho_{B_j} f_{A_j} p_A \sum_j \rho_{B_j}}.$$

L'expression (1) peut se mettre sous une forme beaucoup plus condensée ([2]) en utilisant les différentes fonctionnalités moyennes en poids suivantes :

$$\bar{f}_{wA} = \sum_j m_j f_{A_j}^2 / \sum_j m_j f_{A_j}, \qquad \bar{f}_{wB} = \sum_j m_j f_{B_j}^2 / \sum_j m_j f_{B_j}$$

$$\bar{\varphi}_{wA} = \sum_j m_j f_{B_j} f_{A_j} / \sum_j m_j f_{B_j}, \qquad \bar{\varphi}_{wB} = \sum_j m_j f_{A_j} f_{B_j} / \sum_j m_j f_{A_j}$$

avec

$$\bar{\varphi}_{w_A} = r\,\bar{\varphi}_{w_B}.$$

Nous avons alors

(2) $$\xi = p_A \bar{\varphi}_{w_A} + r p_A^2 (\bar{f}_{w_A}-1)(\bar{f}_{w_B}-1)/(1-p_A \bar{\varphi}_{w_A}).$$

Au point de gélification $\xi = 1$, d'où

(3) $$(p_A)_C = 1/[\bar{\varphi}_{w_A} + [r(\bar{f}_{w_A}-1)(\bar{f}_{w_B}-1)]^{1/2}].$$

Remarques. — (*a*) Les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'il y ait gélification sont les suivantes :

— dans le cas $r < 1$, nous avons $(p_A)_C \leqq 1$, si la relation suivante est vérifiée :

$$(1-\bar{\varphi}_{w_A}) - [r(\bar{f}_{w_A}-1)(\bar{f}_{w_B}-1)]^{1/2} \leqq 0;$$

— dans le cas $r > 1$, nous avons $(p_B)_C < 1$ si la relation suivante est vérifiée :

$$(r-\bar{\varphi}_{w_A}) - [r(\bar{f}_{w_A}-1)(\bar{f}_{w_B}-1)]^{1/2} \leqq 0;$$

— dans le cas $r = 1$, $p_A = p_B$ et nous pouvons appliquer l'une ou l'autre des relations ci-dessus.

(*b*) Dans le cas où le système envisagé est exempt d'unités mixtes, nous retrouvons l'équation de transition critique de Stockmayer ([4]) :

$$(p_A)_C = [r(\bar{f}_{w_A}-1)(\bar{f}_{w_B}-1)]^{-1/2}.$$

(*c*) Dans le cas où nous n'avons que des unités mixtes du type $N_{AB_{F-1}}$, $r = 1/(F-1)$ l'équation de transition critique (3) s'écrit simplement :

$$(p_A)_C = 1 \qquad \text{ou} \qquad (p_B)_C = 1/(F-1).$$

Ce résultat obtenu directement par Flory (3) signifie qu'un tel système ne gélifie qu'au terme de son évolution, c'est-à-dire lorsque tous les sites A ont réagi.

En conclusion, le critère de gélification que nous avons développé permet de déterminer le taux d'avancement à la gélification dans les systèmes d'ordre II à sites équiréactifs les plus généraux possibles. Il permet en particulier de traiter des systèmes composés de monomères multifonctionnels mixtes (c'est-à-dire porteurs à la fois de sites A et B), systèmes qui d'après la littérature, ne semblent pas avoir été abordés jusqu'à présent. Le traitement proposé ici permet également, comme nous l'avons montré par ailleurs (2), de tenir compte des réactions de cyclisation et des différences de réactivité entre sites s'il y a lieu.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) D. Durand et C. M. Bruneau, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 449.

(2) D. Durand, *Thèse de doctorat d'État*, Le Mans, 1976.

(3) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, chap. 9, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.

(4) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 45 et 12, 1944, p. 125; *J. Polym. Sc.*, 9, 1952, p. 69 et 11, 1953, p. 424.

Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 311,
Laboratoire
de Physicochimie macromoléculaire
de la Faculté des Sciences du Mans,
route de Laval,
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallochimique des phases du type* Cu_2TlX_2 *et* $Cu_3FeTl_2X_4$ (*avec* X = Se, Te). Note (*) de MM. **Jean-Claude Tedenac**, **Gérard Brun**, **Bernard Gardes**, **Serge Peytavin** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de ces phases a été mise au point. L'étude cristallographique effectuée pour les quatre composés révèle l'isotypie de leur structure.

Des résultats relativement récents concernant la structure cristalline de composés *a priori* aussi différents que $TlFeSe_2$ ([1]), Cu_2TlSe_2 ([2]) et $Cu_3FeTl_2Se_4$ ([3]) font apparaître entre eux certaines ressemblances conduisant à les étudier comme une même famille et à comparer leurs propriétés physiques. Dans la raguinite $TlFeSe_2$, l'empilement des atomes en couches parallèles de tétraèdres ($FeSe_4$) séparées par les atomes de thallium en coordination huit paraît parfaitement établi ([1]). Les résultats concernant le second composé qui nécessite des couches plus denses en $CuSe_4$ et la présence simultanée d'atomes de thallium aux degrés d'oxydation I et III dans le même environnement paraissent moins assurés ([2]). Quand à la bukovite $Cu_{3+x}FeTl_2Se_{4-x}$ c'est une espèce minérale dont les caractéristiques cristallographiques sont très proches de celles des deux précédents composés [([3]), ([4])]. Il nous a paru intéressant d'étudier toutes les conséquences de cette observation et de compléter la connaissance de ces systèmes ternaires et quaternaires.

La présente Note traitera de la synthèse et de l'étude comparée des constantes de maille de plusieurs composés du même type. Ils sont préparés à partir de mélanges en quantités stœchiométriques des éléments constitutifs, par traitement thermique en tube de silice scellés sous vide. Un premier chauffage de 48 h à 600°C pour Cu_2TlX_2 (X = Se, Te) et à 800°C pour $Cu_3FeTl_2X_4$ permet d'homogénéiser les mélanges par fusion. Ils sont ensuite refroidis lentement et recuits pendant 1 semaine à 300°C. Les échantillons obtenus sont sous forme de lingots de couleur gris-bleu qui peuvent aisement se cliver en plaquettes à l'éclat métallique. Les plus petites sont utilisées pour les mesures cristallographiques. Celles-ci sont effectuées en chambre de Weissenberg. Les paramètres de maille sont affinés à partir des données des diagrammes de poudre.

TABLEAU I

	Cu_2TlSe_2	Cu_2TlTe_2	$Cu_3FeTl_2Se_4$	$Cu_3FeTl_2Te_4$
a (Å)	3,852 2 ± 0,000 6	4,001 ± 0,001	3,966 ± 0,001	4,108 ± 0,003
c (Å)	14,029 ± 0,001	14,208 ± 0,003	13,713 ± 0,005	14,78 ± 0,01
V (Å³)	208,18 ± 0,03	243,44 ± 0,04	215,7 ± 0,3	249,3 ± 0,2
d_x (g/cm³)	7,80 ± 0,01	7,93 ± 0,01	7,36 ± 0,01	7,68 ± 0,01

Tous les composés cristallisent dans le système quadratique avec deux motifs par maille. Les extinctions systématiques relevées sur les clichés de Weissenberg sont compatibles avec le groupe spatial I 4/*m m m*. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Les tableaux II et III présentent l'indexation des raies de diffraction des diagrammes de poudre jusqu'à 40°. Ces résultats confirment l'isotypie des composés de type bukovite avec ceux de forme Cu_2TlX_2, qu'il est plus convenable d'écrire $Cu_4Tl_ITl_{III}X_4$. Cependant

TABLEAU II

	Cu_2TlSe_2			Cu_2TlTe_2		
h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_R	d_{calc}	d_{mes}	I_R
0 0 2	7,015	7,008	1	7,604	–	–
1 0 1	3,715	3,717	2	3,869	–	–
0 0 4	3,507	3,504	6	3,802	3,802	0,5
1 0 3	2,973	2,972	10	3,141	3,140	10
1 1 0	2,724	2,723	2	2,829	2,829	1,5
1 1 2	2,539	2,539	6	2,652	2,651	2
0 0 6	2,338	2,338	2	2,535	2,532	1,5
1 0 5	2,268	2,267	6	2,421	2,421	3,5
1 1 4	2,151	2,150	< 0,5	2,270	2,268	1
2 0 0	1,926 1	1,926 3	3,5	2,001	2,001	2
1 1 6	1,774 1	1,773 6	5	1,887 8	1,887 8	3,5
0 0 8	1,753 6	1,752 7	5	1,901 0	1,901 2	5
2 0 4	1,688 2	1,688 0	0,5	1,770 4	–	–
2 1 3	1,616 6	1,616 9	2,5	1,687 3	1,686 8	2
2 0 6	1,486 6	1,486 9	< 0,5	1,570 3	–	–
1 1 8	1,474 5	1,474 6	< 0,5	1,577 9	1,577 4	1
2 1 5	1,468 1	1,468 3	1	1,542 2	1,542 8	0,5
1 0 9	1,445 0	1,444 7	1	1,556 6	–	–
2 2 0	1,362 0	1,361 3	1,5	1,414 6	–	–
2 0 8	1,292 7	1,296 8	1,5	1,378 0	1,377 7	1
1 0 11	1,210 7	1,210 7	< 0,5	1,306 7	1,306 9	0,5

TABLEAU III

	$Cu_3FeTl_2Se_4$			$Cu_3FeTl_2Te_4$		
h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_R	d_{calc}	d_{mes}	I_R
0 0 2	6,857	6,846	1	–	–	–
1 0 1	3,810	3,811	1	–	–	–
0 0 4	3,418	3,427	7	3,694	3,696	1
1 0 3	2,996	2,995	10	3,155	3,157	10
1 1 0	2,805	2,801	1	2,905	2,906	1,5
1 1 2	2,595	2,596	2	2,703	2,701	1,5
0 0 6	2,286	2,285	3	2,463	2,465	2
1 0 5	2,256	2,256	4	2,399	2,401	4
1 1 4	2,171	2,171	< 0,5	2,283	2,284	0,5
2 0 0	1,983 2	1,984 3	2	2,054	2,056	1,5
1 1 6	1,771 8	1,771 6	4	1,878 4	1,879 7	3
1 0 7	1,756 5	1,755 2	< 0,5	–	–	–
0 0 8	1,714 1	1,714 2	6	1,846 9	1,848 9	4
2 1 3	1,653 7	1,653 1	1,5	1,721 3	1,721 4	2
2 1 5	1,489 5	1,490 3	< 0,5	1,560 3	1,560 3	1
1 1 8	1,462 6	1,462 9	< 0,5	–	–	–
1 0 9	1,422 3	1,422 2	1	1,524 5	1,524 8	0,5
2 2 0	1,402 4	1,402 9	< 0,5	–	–	–
2 0 8	1,296 9	1,296 7	1	1,373 9	1,374 2	1
1 0 11	1,189 3	1,189 4	0,5	1,276 7	1,277 2	2

quand on essaie de substituer progressivement des atomes de fer^{III} aux atomes de cuivre pour atteindre la composition $Cu_3FeTl_2Se_4$ on constate que la solution solide n'est pas continue. A partir de la composition $Cu_{3,75}Fe_{0,25}Tl_2Se_4$ se produit une démixion à l'état

solide; en effet on observe simultanément les deux ensembles de pics de diffraction correspondant aux constituants de base. Ceci joint au fait que la bukovite est ferromagnétique alors que Cu_2TlSe_2 ne l'est pas, semble indiquer un arrangement particulier des atomes de fer.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) A. Kutoglu, *Naturwiss.*, 61, 1974, p. 125.
(2) A. S. Avilov, R. M. Imanov et Z. G. Pinsker, *Soviet Phys. Crystall*, 94, 1971, p. 542.
(3) Z. Johan et M. Kvacek, *Bull. Soc. fr. Cristallogr.*, 94, 1971, p. 529.
(4) J. Zeman, *Anz. Oesterr. Akad. Wiss. Math.*, 10, 1973, p. 126.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E.R.A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale du molybdate de formule* $K_4Zn(MoO_4)_3$. Note (*) de Mme **Catherine Gicquel-Mayer**, MM. **Michel Mayer** et **Guy Perez**, présentée par Georges Champetier.

La structure cristalline de $K_4Zn(MoO_4)_3$ a été déterminée sur monocristal : symétrie orthorhombique ($a = 10{,}637$ Å, $b = 21{,}95$ Å, $c = 6{,}065$ Å) nombre de motifs par maille Z = 4; groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$ (D_2^4); R = 0,058. La structure est formée d'un enchaînement de tétraèdres MoO_4 et ZnO_4 liés par des sommets. La cohésion de la structure est assurée par les atomes de potassium.

Ce travail fait suite à l'étude de molybdates doubles d'éléments alcalins (Li, Na, K) et de métaux de transition [([1]), ([2]), ([3])].

L'exploitation du système ternaire K_2O-ZnO-MoO_3 montre la présence de deux phases de formules respectives $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ et $K_4Zn(MoO_4)_3$. La structure du premier composé, de symétrie monoclinique, a été déterminée sur monocristal ([3]). Au cours de cette étude, la structure du molybdate double $K_4Zn(MoO_4)_3$ a été résolue.

Des mélanges de carbonate K_2CO_3, d'oxydes ZnO et MoO_3 en proportions stœchiométriques sont portés à la fusion à des températures voisines de 900°C. Les résultats de l'analyse thermique conduite à l'échauffement, sous atmosphère d'azote (thermo-analyseur « BDL ») sont en bon accord avec la récente étude du pseudo-binaire K_2MoO_4-$ZnMoO_4$ effectuée par Efremov et Trunov ([4]). Le liquide lors du refroidissement donne naissance à des monocristaux ayant la forme de plaquettes transparentes.

La mesure des intensités diffractées du molybdate $K_4Zn(MoO_4)_3$ a été entreprise sur diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD 4 ». La maille cristalline a pour dimensions : $a = 10{,}637 \pm 0{,}005$ Å, $b = 21{,}95 \pm 0{,}01$ Å, $c = 6{,}065 \pm 0{,}005$ Å. Les conditions d'existence des réflexions

$$h\,0\,0 : h = 2n,$$
$$0\,k\,0 : k = 2n,$$
$$0\,0\,l : l = 2n,$$

correspondent au groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$. La densité mesurée est en bon accord avec la densité calculée (3,28) et implique quatre motifs $K_4ZnMo_3O_{12}$ par maille.

A partir des intensités de 4 656 réflexions, une première sélection a été effectuée sur les taches d'intensité trop faible, lorsque l'intensité nette est inférieure à 2 écarts-type σ définis par

$$\sigma_{I_{nette}} = [I_{brute} + 4(I_{fg} + I_{fd})]^{1/2} \times \tau^{-1} \qquad \text{avec} \quad I_{nette} = [I_{brute} - 2(I_{fg} + I_{fd})] \times \tau^{-1}$$

(I_{nette} = intensité mesurée, I_{brute} = intensité brute, $1/\tau$ = vitesse de balayage, I_{fg} = intensité du fond gauche, I_{fd} = intensité du fond droit).

Cette sélection est suivie d'une moyenne pour les intensités des réflexions symétriques. La correction de Lorentz-polarisation a été apportée à 1 162 réflexions indépendantes. Les facteurs de diffusion sont tirés des tables de Cromer et Waber ([5]).

La structure a été résolue en associant les résultats de la méthode de l'atome lourd obtenus à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle P (*u*, *v*, *w*) et la méthode directe (programme Multan) ([6]). Les atomes de molybdène, zinc et potassium ont été d'abord localisés. Les sites ont été attribués à un atome de molybdène ou de zinc au vu des facteurs d'agitation thermique. A ce stade, une carte tridimensionnelle de densité électronique (R = 0,27) a permis de localiser onze atomes d'oxygène. Pour les atomes

TABLEAU

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation isotrope des atomes

Atomes	x/a (σ)	y/b (σ)	z/c (σ)	B (Å²) (σ)	Taux d'occupation des sites
Mo_1	−0,001 3 (2)	0,906 7 (1)	0,252 2 (4)	1,38 (2)	1
Mo_2	−0,000 8 (2)	0,593 3 (1)	0,248 3 (4)	1,36 (2)	1
Mo_3	0,672 1 (3)	0,271 7 (2)	0,257 1 (7)	1,57 (5)	1/2
Mo_4	0,672 9 (3)	0,228 5 (2)	0,255 9 (8)	1,61 (5)	1/2
Zn	0,032 6 (2)	0,749 4 (4)	0,362 3 (4)	1,30 (3)	1
K_1	0,661 2 (5)	0,657 2 (3)	0,232 4 (11)	2,14 (9)	1
K_2	0,672 6 (5)	0,841 1 (3)	0,223 5 (10)	2,06 (9)	1
K_3	0,334 8 (5)	0,523 6 (3)	0,249 0 (11)	1,93 (9)	1
K_4	0,331 5 (5)	0,973 5 (3)	0,248 3 (11)	1,93 (9)	1
O_1	0,220 1 (14)	0,258 1 (8)	0,492 4 (28)	1,77 (30)	1
O_2	0,519 9 (14)	0,260 3 (7)	0,179 6 (25)	1,71 (31)	1
O_3	0,784 7 (13)	0,242 1 (8)	0,056 5 (23)	1,36 (28)	1
O_4	0,911 1 (18)	0,430 7 (8)	0,024 4 (33)	2,15 (32)	1
O_5	0,902 9 (19)	0,061 8 (9)	0,457 9 (35)	2,62 (38)	1
O_6	0,844 0 (17)	−0,067 6 (10)	0,277 6 (33)	2,32 (34)	1
O_7	0,442 3 (19)	0,063 0 (9)	0,508 7 (39)	2,64 (36)	1
O_8	−0,011 1 (16)	0,174 0 (8)	0,294 5 (28)	1,59 (28)	1
O_9	0,152 0 (18)	0,062 9 (10)	0,276 2 (36)	2,70 (38)	1
O_{10}	0,452 7 (21)	0,429 8 (9)	0,005 6 (43)	3,32 (42)	1
O_{11}	0,007 1 (20)	0,324 8 (9)	0,250 7 (38)	2,67 (32)	1
O_{12}	0,663 0 (44)	0,342 4 (25)	0,279 2 (90)	4,68 (97)	1/2
O_{13}	0,676 0 (43)	0,144 9 (23)	0,262 9 (86)	3,82 (96)	1/2

d'oxygène $O_{(12)}$ et $O_{(13)}$ constituant un tétraèdre centré sur les atomes de molybdène $Mo_{(3)}$ et $Mo_{(4)}$, nous avons envisagé un taux d'occupation du site de 1/2. Les tétraèdres $Mo_{(3)}O_4$ et $Mo_{(4)}O_4$ se déduisent l'un de l'autre par rotation autour de l'axe constitué par les atomes $O_{(2)}$ et $O_{(3)}$. Cette hypothèse permet d'abaisser le facteur d'accord, après huit cycles d'affinement à la valeur R = 0,058. Le tableau rassemble les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope avec leurs déviations standard.

Dans la structure, les atomes de molybdène et de zinc sont en site tétraédrique, avec une légère distorsion. Une alternance des tétraèdres ZnO_4 et $Mo_{(3)}O_4$ ou $Mo_{(4)}O_4$ liés par des sommets forme des chaînes infinies dans la direction de l'axe $\vec{a}$. Les tétraèdres ZnO_4 liés par un sommet à deux tétraèdres $Mo_{(1)}O_4$ et $Mo_{(2)}O_4$ constituent un motif parallèle à l'axe $\vec{b}$. La cohésion de l'ensemble est réalisée par les atomes de potassium. Le fait de considérer un taux d'occupation de 1/2 pour les tétraèdres contenant les atomes de molybdène $Mo_{(3)}$ et $Mo_{(4)}$ est lié au degré de liberté de ces tétraèdres qui ne présentent

que deux sommets communs avec la chaîne. Ils peuvent réaliser une disposition alternée régulière conduisant à un doublement du paramètre *c* ou à une distribution désordonnée conservant un paramètre *c* égal à 6,065 Å. Si l'on exclut les atomes $Mo_{(3)}$ et $Mo_{(4)}$, la structure présente alors une symétrie très proche de celle du groupe P *n m a* (D_{2h}^{16}).

L'étude de la surstructure correspondant au doublement du paramètre *c* est en cours. Ce travail fera l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) S. Launay, C. Gicquel et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 891.
(2) C. Gicquel, M. Mayer, G. Perez et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 265.
(3) C. Gicquel-Mayer et G. Perez, *Rev. chim. min.*, 12, 1975, p. 275.
(4) V. A. Efremov et V. K. Trunov, *Kristallogr.*, 20, (8), 1975, p. 2200.
(5) D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.
(6) J. P. Declerq, G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, 29, 1973, p. 231.

Laboratoire de chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Haute-Normandie,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétrahydro*-1.2.3.4 *dioxo*-2.4 *triazines*-1.3.5 *alkylées ou arylées en* 1.3.6. Note (*) de MM. **André Étienne, André Le Berre, Georges Lonchambon, Jacques Roques** et **Bernard Lemmens**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction des isocyanates d'alkyle (méthyle, éthyle, *n*-propyle et allyle) ou de phényle sur le benzimidate d'éthyle fournit les alkyl (aryl) tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5. Cette cyclocondensation a lieu en trois stades : addition des isocyanates (1 mol) au benzimidate d'éthyle pour fournir les alkyl (aryl) carbamoyl-2 alkyl (aryl)-1 imidates d'éthyle, fixation sur ceux-ci d'une seconde mole d'isocyanate pour donner les [dialkyl (diaryl)-2'.4' allophanoyl]-2 alkyl (aryl)-1 imidates d'éthyle et cyclisation de ces derniers.

De plus, les carbamoyl-2 imidates d'éthyle réagissent avec des isocyanates différents de ceux qui leur ont donné naissance pour fournir des allophanoyl-2 imidates d'éthyle puis des tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5 possédant deux ou trois substituants alkylés ou arylés différents.

Poursuivant l'étude de l'action des isocyanates sur des réactifs difonctionnels géminés [(1), (2)], nous décrivons, ci-après, une méthode de préparation des tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5 possédant deux ou trois substituants alkylés ou arylés différents, par réaction des isocyanates d'alkyles ou d'aryles sur les imino-éthers. Nous montrons ainsi la généralité d'une cyclocondensation déjà observée avec certains imidates hétérocycliques (3).

Le processus a lieu en trois stades, ce qui permet d'obtenir des triazines diversement substituées en 1.3.6.

Ainsi, les isocyanates d'alkyles ou d'aryles (1 mol) s'additionnent aux imino-éthers pour donner les alkyl (aryl) carbamoyl-2 alkyl (aryl)-1 imidates d'éthyle et ceux-ci fixent encore une seconde mole d'isocyanate pour fournir les [dialkyl (diaryl)-2'.4' allophanoyl]-2 alkyl (aryl)-1 imidates d'éthyle. Ces produits se cyclisent, ensuite, avec élimination d'une mole d'alcool, en alkyl (aryl) tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5.

Dans cette première Note, on mentionnera d'abord les produits obtenus par condensation de certains isocyanates d'alkyles et de l'isocyanate de phényle avec le benzimidate d'éthyle, **1**, mais il est bien entendu que la méthode est d'application générale pour d'autres imidates et isocyanates.

Signalons, d'abord, que les imino-éthers utilisés comme matières premières sont obtenus à partir des nitriles par la méthode générale de Pinner (4), améliorée (5).

Les isocyanates de méthyle, d'éthyle, de *n*-propyle, d'allyle et de phényle (1 mol) s'additionnent facilement, sans solvant, à 50° (16 h), au benzimidate d'éthyle **1** (1 mol) pour donner respectivement les : méthyl, éthyl, *n*-propyl, allyl, phényl, carbamoyl-2 phényl-1 imidates d'éthyle, **2** *a*, **2** *b*, **2** *c*, **2** *d*, **2** *e*.

Avec ces produits, les isocyanates fournissent des triazines trisubstituées à deux substituants identiques ou différents. Par exemple, les isocyanates de méthyle, d'allyle et de phényle, très réactifs, donnent respectivement avec les composés précédents, **2** *a*, **2** *d*, **2** *e*, par chauffage à 120° (16 h), les diméthyl-2'.4', diallyl-2'.4', diphényl-2'.4' allophanoyl-2 phényl-1 imidates d'éthyle, **3** *a*, **3** *d*, **3** *e*. Quant aux isocyanates d'éthyle et de *n*-propyle, moins réactifs que les précédents, ils ne donnent, avec les composés **2** *b* et **2** *c*, qu'à 140° (16 h) les diéthyl-2'.4', di *n*-propyl-2'.4' allophanoyl-2 phényl-1 imidates d'éthyle, **3** *b* et **3** *c*.

Tous ces produits **3** peuvent, d'ailleurs, être obtenus directement à partir du benzimidate d'éthyle **1** (1 mol) et des isocyanates (2 mol) dans les conditions opératoires précitées : sans solvant, à 120-140° (16 h).

Les carbamoylimidates, **2**, sont susceptibles de réagir aussi avec des isocyanates différents de ceux qui leur ont donné naissance, pour donner des allophanoylimidates, **5**, à trois substituants différents.

$H_5C_6-C(OC_2H_5)=NH$ (1) —(OCNR, θ = 50°)→ $H_5C_6-C(OC_2H_5)=NCONHR$ (2) —(OCNR′, θ = 120-140°)→ $H_5C_6-C(OC_2H_5)=NCON(R)CONHR'$ (5)

1 → 4 : 2 OCNR, θ = 120-140°, NEt_3 ou PBu_3 ($-C_2H_5OH$)
1 → 3 : 2 OCNR, θ = 120-140°
2 → 4 : OCNR, θ = 120-140°, NEt_3 ou PBu_3 ($-C_2H_5OH$)
2 → 3 : OCNR, θ = 120-140°
2 → 6 : OCNR′, θ = 120-140°, NEt_3 ou PBu_3 ($-C_2H_5OH$)
5 → 6 : θ = 120-140°, NEt_3 ou PBu_3 ($-C_2H_5OH$)
3 → 4 : θ = 120-140°, NEt_3 ou PBu_3 ($-C_2H_5OH$)

$H_5C_6-C(OC_2H_5)=NCON(R)CONHR$ (3)

a) $R=CH_3$ d) $R=CH_2-CH=CH_2$
b) $R=C_2H_5$ e) $R=C_6H_5$
c) $R=n-C_3H_7$

6 : a) $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$
b) $R=CH_3$, $R'=CH_2-CH=CH_2$
c) $R=CH_2-CH=CH_2$, $R'=CH_3$
d) $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$
e) $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$

$H_3C-C(OC_2H_5)=NH + 2\,OCNR$ (7) —(θ = 80-120°, NEt_3 ($-C_2H_5OH$))→ 8

a) $R=CH_3$
b) $R=C_6H_5$

Ainsi, le composé **2** *a* réagit, sans solvant, à 120° (5 h), avec l'isocyanate de phényle pour donner le (méthyl-2′ phényl-4′ allophanoyl)-2 phényl-1 imidate d'éthyle, **5** *d*. De plus, en chauffant à 120° (16 h), d'une part, le composé **2** *a* avec les isocyanates d'éthyle ou d'allyle et, d'autre part, les composés **2** *d* et **2** *e*, avec l'isocyanate de méthyle, on obtient respectivement les méthyl-2′ éthyl-4′, méthyl-2′ allyl-4′, allyl-2′ méthyl-4′, phényl-2′ méthyl-4′ allophanoyl-2 phényl-1 imidates d'éthyle, **5** *a*, **5** *b*, **5** *c* et **5** *e*.

Le dernier stade du procédé est la cyclisation des imidates **3** et **5** en tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5, **4** et **6**, par chauffage à 120-140°, dans le toluène (départ d'alcool), en présence d'un activeur (1 %) : triéthylamine (NEt_3) ou tri *n*-butyl phosphine (PBu_3), plus active que le composé précédent.

Cependant, ces composés **4** et **6** peuvent être préparés, plus directement et plus rapidement, à partir du benzimidate d'éthyle **1** ou des premiers intermédiaires **2** avec les isocyanates d'alkyle ou d'aryle.

Ainsi, les isocyanates de méthyle, d'allyle et de phényle (2 mol) réagissent, sans solvant, à 120° (5 h), en présence de NEt_3, avec le phénylimidate d'éthyle, **1**, pour fournir respectivement les diméthyl-1.3, diallyl-1.3, diphényl-1.3 phényl-6 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5, **4** *a*, **4** *d*, **4** *e*.

Toutefois, l'imidate **1** ne réagit, avec l'isocyanate d'éthyle (2 mol), à 120° (16 h), qu'en présence de PBu_3, pour donner la diéthyl-1.3 phényl-6 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazine-1.3.5, **4** *b*; il en est de même avec l'isocyanate de *n*-propyle (2 mol), à 140° (16 h), en présence de PBu_3, qui fournit le dérivé di *n*-propylé-1.3 analogue, **4** *c*.

De plus, les triazines **4** peuvent, aussi, être préparées directement à partir des alkyl (aryl) carbamoyl-2 phényl-1 imidates d'éthyle **2**, dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Les intermédiaires **2** réagissent avec les isocyanates, à 120° (5 h), sans solvant (NEt_3), pour donner les triazines mixtes **6**. Par exemple, le composé **2** *a* donne, avec les isocyanates d'éthyle, d'allyle et de phényle, respectivement les éthyl-1 méthyl-3 phényl-6, allyl-1 méthyl-3 phényl-6, méthyl-3 diphényl-1.6 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5, **6** *a*, **6** *b*, **6** *d*. Quant aux composés **2** *d* et **2** *e*, ils fournissent respectivement, avec l'isocyanate de méthyle, les méthyl-1 allyl-3 phényl-6 et méthyl-1 diphényl-3.6 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5, **6** *c* et **6** *e*. On attire l'attention sur le fait que les allophanoyl-imidates d'éthyle, **5**, se cyclisent aussi en les triazines mixtes **6**.

Mentionnons encore que, par extension, nous avons fait réagir le méthylimidate d'éthyle **7**, plus réactif que le benzimidate d'éthyle **1**, avec les isocyanates de méthyle et de phényle, ce qui permet d'obtenir respectivement les triméthyl-1.3.6 et diphényl-1.3 méthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5, **8** *a* et **8** *b*.

L'étude détaillée de la transformation du composé **7** fera l'objet d'une prochaine publication ainsi que la réaction d'autres imidates sur les isocyanates et les isothiocyanates.

Signalons, enfin, que des triazines de même squelette que celles qui sont décrites ci-dessus, mais avec des substituants différents, ont déjà été préparées par condensation de dichlorocarbonylamines sur un réactif comportant des fonctions imine et amine géminées [(6), (7)] (amidines, isothio-urées, guanidines); certains de ces produits seraient doués de propriétés herbicides.

Caractéristiques des produits :

Alkyl ou arylcarbamoyl-2 phényl-1 imidates d'éthyle. — Méthyl, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, F_{inst} 96-98° (*i*-PrOH), **2** *a*. Ethyl, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, F_{inst} 84-86° (*i*-PrOH), **2** *b*. *n*-propyl, $C_{13}H_{18}N_2O_2$, F_{inst} 51-53° (*i*-PrOH), **2** *c*. Allyl, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, F_{inst} 53-55° (*i*-PrOH), **2** *d*. Phényl, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, F_{inst} 113-115° (*i*-PrOH), **2** *e*.

(Dialkyl ou diaryl-2'.4' allophanoyl)-2 phényl-1 imidates d'éthyle. — Diméthyl-2'.4', $C_{13}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 90-92° (*i*-PrOH), **3** *a*. Diéthyl-2'.4', $C_{15}H_{21}N_3O_3$, F_{inst} 90-92° (*i*-PrOH), **3** *b*. Di *n*-propyl-2'.4', $C_{17}H_{25}N_3O_3$, F_{inst} 52-54° (*i*-PrOH), **3** *c*. Diallyl-2'.4', $C_{17}H_{21}N_3O_3$, $E_{0,3}$ 119-121°, **3** *d*. Diphényl-2'.4', $C_{23}H_{21}N_3O_3$, F_{inst} 136-138° (*i*-PrOH), **3** *e*. Méthyl-2' éthyl-4', $C_{14}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 123-125° (*i*-PrOH), **5** *a*. Méthyl-2' allyl-4', $C_{15}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 70-72° (*i*-PrOH), **5** *b*. Allyl-2' méthyl-4', $C_{15}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 92-94° (*i*-PrOH), **5** *c*. Méthyl-2' phényl-4', $C_{18}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 103-105° (*i*-PrOH), **5** *d*. Phényl-2' méthyl-4', $C_{18}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 122-124° (*i*-PrOH), **5** *e*.

Dialkyl-1.3 phényl-6 tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5. — Diméthyl-1.3, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 130-132° (*i*-PrOH), **4** *a*. Diéthyl-1.3, $C_{13}H_{15}N_3O_2$, F_{inst} 119-121° (*i*-PrOH), **4** *b*. Di *n*-propyl-1.3, $C_{15}H_{19}N_3O_2$, $E_{0,3}$ 140-142°, **4** *c*. Diallyl-1.3, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, F_{inst} 109-111° (*i*-PrOH), **4** *d*. Ethyl-1 méthyl-3, $C_{12}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 160-162° (*i*-PrOH), **6** *a*. Allyl-1 méthyl-3, $C_{13}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 89-91° (*i*-PrOH), **6** *b*. Méthyl-1 allyl-3, $C_{13}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 124-126° (*i*-PrOH), **6** *c*.

Alkyl diaryl tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-2.4 triazines-1.3.5. — Diphényl-1.6 méthyl-3, $C_{16}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 163-165° (*i*-PrOH), **6** *d*. Méthyl-1 diphényl-3.6, $C_{16}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 179-181° (*i*-PrOH), **6** *e*. Diphényl-1.3 méthyl-6, $C_{16}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 244-246° (EtOH), **8** *b*.

Trialkyl ou triaryl tétrahydro-1.2.3.4 *dioxo*-2.4 *triazines*-1.3.5. — Triphényl-1.3.6, $C_{21}H_{15}N_3O_2$, F_{inst} 219-221° (EtOH), **4** *e*. Triméthyl-1.3.6, $C_6H_9N_3O_2$, F_{inst} 95-97° (*i*-PrOH), **8** *a*.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) A. Étienne, B. Bonte, G. Lonchambon et J. Roques, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 969.
(2) A. Étienne, G. Lonchambon, B. Bonte, J. Roques et A. Pichot, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 275.
(3) A. Étienne, A. Le Berre et J. P. Giorgetti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1917.
(4) A. Pinner, *Die Iminoether und ihre Derivate*, Oppenheim, Berlin, 1892.
(5) F. Schaeffer et G. Peters, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2778-2785.
(6) Bayer AG, brevet allemand n° 2254200, 1974.
(7) Bayer AG, brevet allemand n° 2311662, 1974.
(8) S. A. Glickman et A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1917.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du bromure de lithium sur la stéréosélectivité des réductions, par* $LiAlH_4$ *dans l'éther, de cyclanones et de butanones substituées.* Note (*) de MM. **René Guyon** et **Pierre Villa**, transmise par M. Max Mousseron.

La présence de bromure de lithium, lors des réductions, par $LiAlH_4$ dans l'éther éthylique, des cyclanones et butanones étudiées, provoque des changements de stéréosélectivité parfois importants. Pour expliquer les résultats observés aussi bien avec les cyclanones qu'avec les butanones il paraît nécessaire de tenir compte non seulement du rôle électrophile des ions lithium, mais aussi de l'influence des ions bromure.

Comme l'indique le tableau, l'addition de LiBr entraîne, sur les cyclanones, un accroissement très sensible du pourcentage d'alcool axial.

Cette augmentation est à rapprocher de celle notée, dans une étude précédente sur la réduction des mêmes cétones, lorsqu'on passe de $LiAlH_4$ à AlH_3 ou à $AlHCl_2$ ([1]); par exemple, la phényl-2 cyclohexanone donne respectivement, avec $LiAlH_4$, 28 % et 56 %

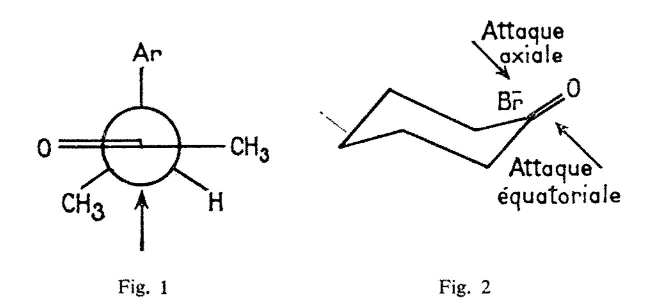


Fig. 1 Fig. 2

d'alcool axial. Pour interpréter ces résultats nous avons admis que la densité électronique du carbonyle est plus grande sur la face qui subit l'attaque équatoriale que sur l'autre ([2]) (ce qui favorise l'attaque axiale par les entités anioniques); mais avec des espèces électrophiles, comme $AlHCl_2$, la coordination de l'oxygène à l'aluminium, qui précède la réduction, diminue la densité électronique du carbonyle, rendant ainsi la réduction par la face équatoriale moins difficile.

Les propriétés électrophiles de l'ion lithium ont été maintes fois démontrées dans les réactions avec $LiAlH_4$, aussi bien à propos des vitesses de réduction du carbonyle [([3]) à ([6])] que du sens d'ouverture d'époxydes α aryliques [([7]), ([8])]. Cet ion peut donc jouer un rôle comparable à celui de $AlHCl_2$. Cependant, dans l'éther, aux concentrations employées, on estime que $LiAlH_4$ se trouve essentiellement à l'état de dimère peu dissocié ([9]) il y a donc peu d'ions Li^+ par rapport aux molécules de cétone lorsque le réducteur est employé seul (première colonne du tableau). Le fait que la stéréosélectivité varie dans le sens du processus électrophile lorsqu'on ajoute des ions lithium (par LiBr) indique, pour les cyclanones étudiées ici, que Li^+ n'a pas un rôle purement catalytique.

Sur les butanones, l'addition de LiBr entraîne, d'une part, une diminution du pourcentage d'alcool thréo et, d'autre part, une variation de stéréosélectivité beaucoup plus faible que pour les cyclanones.

TABLEAU

Pourcentages d'alcool axial ou thréo obtenus respectivement dans les réductions de cyclanones et d'aryl-3 butanone-2, par $LiAlH_4$, *en présence de bromure de lithium. Conditions générales : température :* 0°C ; *concentration initiale en réducteur :* 0,05 mole/l ; *concentration initiale en cétone :* 0,05 mole/l.

$(LiBr)/(LiAlH_4)$ .... Cétone	0	1	5
	10	11,5	11,5
	57	66,5	68
	28	43,5	43,5
	35	56	57
	29	43,5	45
	37	56	58
∅—CH(CH₃)—CO—CH₃	70	69,5	66,5
p-an—CH(CH₃)—CO—CH₃	70	65	60
p-tol—CH(CH₃)—CO—CH₃	70	65	62

D'après une étude précédente ([10]) la coordination d'une espèce électrophile à l'oxygène favorise la conformation privilégiée des butanones qui conduit à l'alcool thréo par attaque du réducteur du côté opposé au groupement aryle (*fig.* 1). L'addition d'ions lithium devrait donc accroître la proportion de cet alcool. La contradiction avec nos résultats n'est qu'apparente car il faut tenir compte aussi du rôle des ions bromure de LiBr.

Sans parler d'addition de Br^- sur le carbonyle on peut envisager une compétition entre cet ion et l'entité anionique du réducteur dans l'approche du centre réactionnel :

– avec les cyclanones cette compétition intervient essentiellement sur la face qui subit l'attaque axiale (*fig.* 2) ([2]). Ainsi ce phénomène et le rôle électrophile de l'ion lithium contribuent à l'accroissement de la proportion d'alcool axial;

– avec les aryl-3 butanone-2 la compétition s'exercera, sur la conformation de la figure 1, du côté opposé au groupement aryle, défavorisant ainsi l'alcool thréo. D'après nos résultats les effets de cette compétition ne sont pas compensés par le rôle électrophile de l'ion lithium.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) R. Guyon et P. Villa (en instance de publication).
([2]) J. Klein, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 4307.
([3]) H. C. Brown, E. J. Mead et B. C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6209.
([4]) H. C. Brown et K. Ichikawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4372.
([5]) J. L. Pierre et H. Handel, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2317.
([6]) A. Loupy, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1677.
([7]) A. Feldstein et C. A. Vander Werf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1626.
([8]) R. Guyon et P. Villa, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2584.
([9]) P. Gorin, J. C. Marchon, J. Tranchant, S. Kovacevic et J. P. Marsault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3790.
([10]) R. Guyon et P. Villa (en instance de publication).

Laboratoire de Chimie organique et de Cinétique,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Université de Picardie,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-silylation d'amides diéniques conjugués* N, N-*disubstitués*.

Note (*) de MM. **Mohammed Boloutchian** et **Akbar Saednya**, transmise par M. Raymond Calas.

La silylation d'amides diéniques conjugués au moyen du système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ a lieu soit en -1.4 de façon univoque [avec les (furyl-2) et (thiényl-2)-3 acrylamides], soit à la fois en -1.4 et -1.6 (avec les sorbamides). Ces synthèses ont permis l'accès à de nouveaux amides et de nouvelles amines C-siliciés. D'autre part, cette Note rapporte les premiers exemples de silylation par $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ en série hétérocyclique.

$$\underset{6}{-C}=\underset{5}{C}-\underset{4}{C}=\underset{3}{C}-\underset{2}{\overset{NR_2}{C}}=\underset{1}{O}$$

Au cours de travaux antérieurs nous avons mis au point une méthode de C-silylation des amides α-éthyléniques ([1]). Des études de silylation des sorbates ayant montré que les positions -4 et -6 étaient toutes deux aptes à subir la silylation ([2]), il nous a paru intéressant d'étudier le comportement d'amides diéniques conjugués. Nous avons envisagé trois types d'amides : des (furyl-2)-3 et (thiényl-2)-3 acrylamides et des sorbamides. Par la suite, les amides C-siliciés préparés ont été réduits en amines correspondantes au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium.

1. Résultats. — 1.1. *Silylation des* (*furyl*-2)-3 *acrylamides*. — Le système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ réagit sur les (furyl-2)-3 acrylamides selon le schéma :

(A) Furyl(5,6,7,8)–CH=CH–C(=O)–NR₂ (positions 4, 3, 2, 1) $+ 2Me_3SiCl + Mg \xrightarrow[-MgCl_2]{HMPT}$ Furyl–CH(SiMe₃)–CH=C(OSiMe₃)–NR₂ (B)

(B) $\xrightarrow{H_3O^+ \text{ (milieu homogène)}}$ Furyl–CH(SiMe₃)–CH₂–CONR₂ (C)

(C) $\xrightarrow[Et_2O]{LiAlH_4}$ Furyl–CH(SiMe₃)–CH₂–CH₂–NR₂ (D)

$-NR_2 = -NEt_2, -NMePh, -NPh_2$, –N(pipéridino), N(morpholino)O

Les dérivés du type (B) ont été mis en évidence par voie physico-chimique alors que les composés du type (C) et (D) ont été séparés purs. Les dérivés de silylation en -6 ou -8 n'ont pas été mis en évidence en quantité notable et donc l'on peut dire que la disilylation est univoque en -1.4.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

1.2. *Silylation des (thiényl-2)-3 acrylamides.* — Les résultats sont analogues à ceux observés avec les (furyl-2)-3 acrylamides :

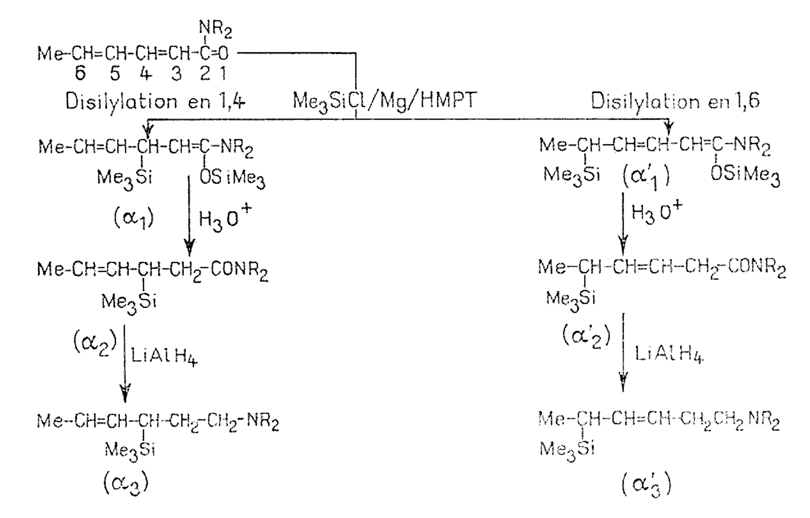
(thiényl-2)–CH=CH–CO–NR$_2$ (A') —Silylation→ (thiényl-2)–CH(SiMe$_3$)–CH=CH(OSiMe$_3$)–NR$_2$ (B')

(B') —H_3O^+ (milieu homogène)→ (thiényl-2)–CH(SiMe$_3$)–CH$_2$–CO–NR$_2$ (C')

(C') —LiAlH$_4$ / Et$_2$O→ (thiényl-2)–CH(SiMe$_3$)–CH$_2$–CH$_2$NR$_2$ (D')

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

1.3. *Silylation des sorbamides.* — Dans ce cas on observe à la fois la disilylation en -1.4 et en -1.6 mises en évidence par RMN. Le schéma réactionnel est le suivant :



Les résultats sont rapportés dans le tableau III.

3. Conclusion. — Nous ne reviendrons pas sur le mécanisme de silylation, basé sur la formation initiale d'anions-radicaux, qui a été abondamment développé pour tous les dérivés fonctionnels ([3]).

Ce travail met une fois encore en évidence le rôle du magnésium en chimie organosilicique et les propriétés du système $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ comme agent de synthèse puisque les dérivés obtenus, amides, amines ou dérivés à fonction

$$>C=C(NR_2)(OSiMe_3)$$

sont nouveaux dans ces séries. L'orientation de la silylation (univoque en 1.4 avec les furyl- et thiényl- acrylamides alors que les sorbamides donnent aussi la disilylation en 1.6) devrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

TABLEAU I

Silylation des (furyl-2)-3 acrylamides par $Me_3SiCl/Mg/HMPT$
Réduction des amides synthétisés en amines correspondantes

$-NR_2$	(Furyl-2)-3 acrylamides (A) F ou É (°C/mmHg)	Amides C-siliciés (C) Rdt (%)	Amides C-siliciés (C) F ou É (°C/mmHg)	Amines C-siliciées (D) Rdt (%)	Amines C-siliciées (D) É (°C/mmHg)
$-NEt_2$	$É_{3,2}$ 156-158	70	$É_4$ 150	95	$É_{8,5}$ 120
$-NMePh$	F 105	93	$É_3$ 175	95	$É_{2,7}$ 161
$-NPh_2$	F 188	80	F 73	90	$É_1$ 181
–N(pipéridino)	F 75	91	$É_3$ 170	96	$É_{4,3}$ 130
–N(morpholino)O	F 111	84	$É_{3,5}$ 178	98	$É_5$ 145

4. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les amides de départ ont été synthétisés de façon classique par action des chlorures d'acides correspondants sur les amines secondaires. Les amides solides ont été recristallisés dans l'alcool, les amides liquides isolés par distillation.

Réactions de silylation : nous avons adopté le mode opératoire précédemment développé pour la silylation des méthacrylamides ([1]).

Réductions par $LiAlH_4$ *:* elle a été effectuée selon un mode opératoire déjà décrit ([4]).

TABLEAU II

Silylation des (thiényl-2)-3 acrylamides par $Me_3SiCl/Mg/HMPT$
Réduction des amides synthétisés en amines correspondantes

$-NR_2$	(Thiényl-2)-3 acrylamides (A′) F ou É (°C/mmHg)	Amides C-siliciés (C′) Rdt (%)	Amides C-siliciés (C′) É (°C/mmHg)	Amines C-siliciées (D′) Rdt (%)	Amines C-siliciées (D′) É (°C/mmHg)
$-NEt_2$	$É_{2,5}$ 170-173	80	$É_1$ 163	95	$É_1$ 123
$-NMePh$	F 83- 84	82	$É_{0,8}$ 180	95	$É_1$ 170
–N(pipéridino)	F 113-114	74	$É_{1,5}$ 175	96	$É_1$ 138
–N(morpholino)O	F 122-123	73	$É_5$ 172	90	$É_{3,5}$ 148

Identification des produits obtenus : elle a été effectuée par microanalyse [tous les produits de type (C), (D), (C′), (D′), $[(\alpha_2)+(\alpha'_2)]$ et $[(\alpha_3)+(\alpha'_3)]$ ont des microanalyses satisfaisantes], infrarouge et RMN.

En infrarouge on observe pour les produits de type (C), (C′), $[(\alpha_2)+(\alpha'_2)]$ les bandes d'absorption caractéristiques du groupe amide autour de 1 650 cm^{-1} qui s'élève légèrement si l'azote est substitué par un ou surtout deux groupes Ph.

La RMN a permis d'établir la structure des différents produits synthétisés.

TABLEAU III

Silylation des sorbamides par $Me_3SiCl/Mg/HMPT$
Réduction des amides synthétisés en amines correspondantes

$-NR_2$	Sorbamides F ou É (°C/mmHg)	Amides C-siliciés Rdt (%)	Amides C-siliciés F ou É (°C/mmHg)	Amines C-siliciées (α_3) et (α'_3) Rdt (%)	Amines C-siliciées (α_3) et (α'_3) É (°C/mmHg)
$-NEt_2$	$É_{3,2}$ 157	α_2 51, α'_2 34	$É_2$ 130	95	$É_2$ 88
$-NMePh$	F 105	α_2 54, α'_2 27	$É_2$ 160	86	$É_4$ 147
$-NPh_2$	F 188	α_2 60, α'_2 26	F 71	98	$É_3$ 188
−N(pipéridino)	F 75	α_2 60, α'_2 30	$É_3$ 153	95	$É_{3,7}$ 117
−N(morpholino)O	F 111	α_2 76, α'_2 19	$É_{4,5}$ 156	96	$É_3$ 120

Ainsi la conservation du motif (furyle)− et (thiényle)− a permis de rejeter la disilylation en -1.6 ou -1.8 dans les cas des (furyl-2) ou (thiényl-2)-3 acrylamides alors que dans le cas des sorbamides le dosage des groupes méthyle terminaux a permis d'établir le pourcentage de disilylation en -1.6 (qui donne le motif Me−CH(−Si≡)−) et -1.4 (qui donne le motif Me−CH=CH−). Enfin lors de l'hydrolyse on observe la formation de l'amide β, γ-éthylénique et non α, β-éthylénique qui donnerait un spectre RMN très différent. Ce résultat est à rapprocher de ce qui avait déjà été observé avec le sorbate de méthyle [2].

Le Conseil du Développement et de l'Encouragement des Recherches scientifiques de l'Iran nous a apporté son aide matérielle pour la réalisation de ce travail.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) M. BOLOURTCHIAN, P. BOURGEOIS, J. DUNOGUES, N. DUFFAUT et R. CALAS, *J. Organometal. Chem.*, 43, 1972, p. 139.
(2) J.-P. PICARD, A. EKOUYA, J. DUNOGUES, N. DUFFAUT et R. CALAS, *J. Organometal. Chem.*, 93, 1975, p. 51.
(3) R. CALAS et J. DUNOGUES, *New Appl. of Organometal. Reagents in Org. Synthesis*, 2, 1976, p. 277.
(4) R. CALAS, J. DUNOGUES et M. BOLOURTCHIAN, *J. Organometal. Chem.*, 26, 1971, p. 195.

Laboratoire de Chimie organique
et des Composés organiques du Silicium,
Faculté des Sciences
de l'Université d'Azarabadegan,
Tabriz, Iran.

CHIMIE BIOLOGIQUE APPLIQUÉE. — *Isolement et identification du diméthyl*-3.7 *octatriène*-1.5.7 *ol*-3 *ou* trans *hotrienol, constituant à odeur de Tilleul de l'huile essentielle de Muscat de Frontignan.* Note (*) de MM. **Claude Bayonove, Hubert Richard** et **Robert Cordonnier**, transmise par M. Max Mousseron.

Il existe dans l'extrait aromatique de Muscat une fraction à odeur caractéristique de fleur de Tilleul. L'analyse par spectrométrie de masse et infrarouge a permis de l'identifier au diméthyl-3.7 octatriene-1.5.7 ol-3.

Parmi les cépages aromatiques, les Muscats occupent une place privilégiée par leur arôme intense et caractéristique, dont la composition a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Il est actuellement bien établi que les principaux composés responsables

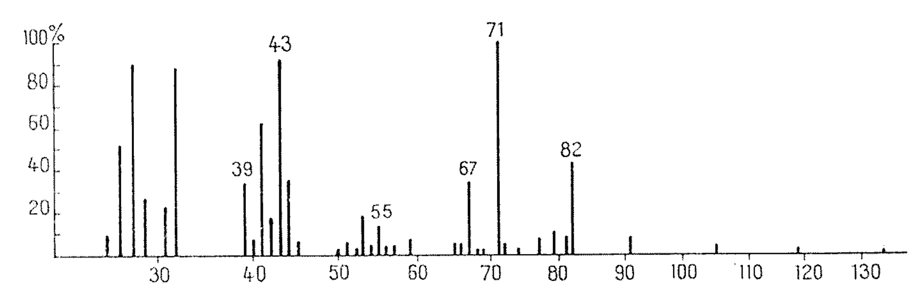


Fig. 1. — Spectre de masse du composé à odeur de Tilleul.

de cet arôme sont des terpènes particulièrement abondants dans ces cépages et dans certaines variétés aromatiques [(1) à (16)]. Parmi eux, une substance à l'odeur très agréable de fleur fraîche de Tilleul demeurait encore non identifiée. Signalée parmi les constituants majeurs de l'arôme de Muscat (12), son spectre de masse laissait supposer une structure terpénique (17), sans permettre toutefois une identification précise. D'autres travaux ont montré que ce composé n'est pas un artefact, sans toutefois conduire, là non plus à l'identification [(13), (14)]. Par ailleurs, on remarque que le diméthyl-3.7 octatriène-1.5.7 ol-3 ou *trans* hotriénol (18), substance terpénique proche du linalol identifiée dans quelques cépages aromatiques, n'a pas été encore signalée dans les Muscats. Or son spectre de masse correspond à celui de la substance à odeur de Tilleul isolée du Muscat d'Alexandrie. Il était donc permis d'envisager, dans une certaine mesure, que ces deux substances étaient identiques (16).

Cette Note a pour but de confirmer l'identification de cette substance.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — 72 kg d'un marc frais de Muscat d'Alexandrie soumis à une distillation à la vapeur d'eau à la pression atmosphérique ont donné 54 l de distillat aromatique que l'on a extrait par du pentane selon une méthode déjà décrite (12). Après élimination du solvant, 1,258 g d'huile essentielle ont été recueillis. Par fraction de 20 µl, cette essence est injectée sur une colonne préparative (diamètre : 6,35 mm, longueur : 3 m) de chromatographie en phase gazeuse remplie de « Chromosorb W » imprégné de 10 % de « Carbowax 20 M ». Elle est montée sur un chromatographe « Varian », modèle 1400.

En sortie de colonne, un diviseur envoie une partie de l'effluent vers un détecteur à ionisation de flamme, et le reste vers l'extérieur de l'appareil afin de permettre le repérage olfactif et la récupération de la fraction odorante.

La substance à odeur de Tilleul a été ainsi piégée soit sur un film en gel de silice imprégnant les parois intérieures d'un tube de verre ([19]), soit dans un tube simplement refroidi par de la neige carbonique.

Une nouvelle chromatographie en phase gazeuse (sur « Girdel 3000 »), couplée à un spectromètre de masse (« Varian Mat CH 5 »), permet d'obtenir le spectre du composé et de vérifier la pureté de la fraction.

Le spectre infrarouge a été obtenu, en film mince ([20]) sur un appareil « Perkin Elmer », modèle 177. La partie du spectre correspondant à « l'empreinte digitale » a été retracée avec extension d'échelle.

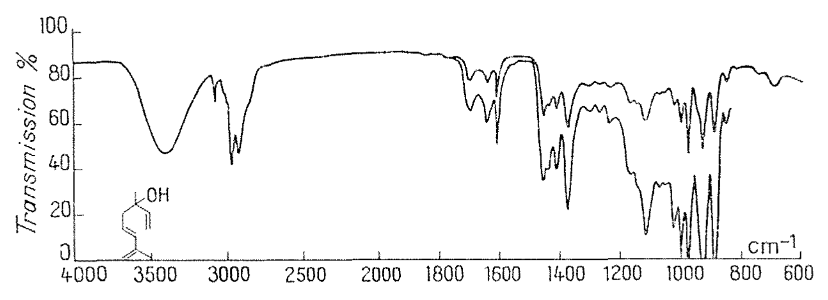


Fig. 2. — Spectre infrarouge du composé à odeur de Tilleul.

Résultats. — Le spectre de masse (*fig.* 1) présente des pics importants à *m/e* : 71 (100), 43 (94), 41 (62), 82 (44), 67 (33), 53 (18), 55 (17), 81 (8,5), et deux pics d'abondance relative moindre à *m/e* 119 et 134; il présente une analogie poussée avec le spectre du *trans* hotriénol ([21]).

Le spectre infrarouge (*fig.* 2) révèle la présence d'une fonction alcool tertiaire (bandes à 3 410 cm^{-1} (2,93 μ) ν O—H, et 1 117 cm^{-1} (8,95 μ) ν C—O), d'un groupement vinyle terminal $RCH=CH_2$ [bandes à 3 082 cm^{-1} (3,24 μ) ν C—H, 998 cm^{-1} (10,02 μ) et 923 cm^{-1} (10,83 μ), δ C—H], d'un deuxième groupement vinyle terminal $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=CH_2$ [bande à 887 cm^{-1} (11,27 μ) δ C—H], et d'un diène conjugué (bandes à 1 608 cm^{-1} (6,21 μ) et 1 640 cm^{-1} (6,10 μ) ν C=C) dont la stéréochimie est *trans* [bande à 971 cm^{-1} (10,29 μ) δ C—H]. Ce spectre est identique à celui du *trans* hotriénol, ce qui confirme l'identification avancée lors de l'analyse du spectre de masse.

La présence de cette substance, diméthyl-3.7 octatriène-1.5.7, ol-3 parmi les constituants volatils du Muscat d'Alexandrie est liée à celle d'autres terpènes plus couramment mentionnés, tel le linalol, nérol, géraniol dans les produits naturels.

Ce composé a été également identifié dans des extraits de Thé [([22]), ([23])] et dans de l'essence de fleurs de Sureau où il fait partie des constituants majeurs (H. Richard, non publié). Ceci peut expliquer l'emploi de ces plantes et du Sureau en particulier pour renforcer l'arôme des Muscats.

Les teneurs en *trans* hotriénol de la baie de Raisin croissent au cours de la maturation de celle-ci ([12]). Présent dans de nombreuses variétés de Muscat, ce produit représente en moyenne un peu plus de 1 % de la fraction terpénique. Cependant dans quelques cépages, tel le Muscat de Frontignan, sa proportion nettement plus importante, peut atteindre 20 % des terpènes totaux, pour certains échantillons. La question reste cependant posée de savoir si ces teneurs variables observées, sont d'origine variétale ou essentiellement dues à des milieux écologiques différents et par là-même à des conditions de maturation différentes. La situation géographique du cépage doit intervenir pour une large part. On a pu observer pour un Muscat à petit grain, que la fraction diméthyl-3.7 octatriène-1.5.7 ol-3 rapportée à la totalité des terpènes, est 17 fois moins importante si la plantation est faite dans la Drôme plutôt que dans le Midi.

Un tel fait analogue avait déjà été signalé pour le linalol.

La distribution du *trans* hotriénol, dans les diverses parties du grain est comparable à celle du linalol ([24]), on en retrouve 14,5 % dans la pulpe, 30 % dans la pellicule et 55 % dans le jus.

Ces quelques remarques font ressortir le rôle important de ce composé particulièrement odorant dans l'arôme caractéristique des Muscats.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) A. D. Webb et R. E. Kepner, *Food Research*, 22, (4), 1957, p. 384-395.

(2) A. D. Webb, R. E. Kepner et L. Maggiora, *Amer. J. of Enol. and Vit.*, 17, (4), 1966, p. 247-254.

(3) K. L. Stevens, J. Bomben, A. Lee et W. H. McFadden, *J. Agr. food Chem.*, 14, (3), 1966, p. 244-252.

(4) L. Usseglio-Tomasset, *Ind. Agrarie*, IV, (5), 1966, p. 1-31.

(5) L. Usseglio-Tomasset, V. Estegiano et M. Matta, *Ind. Agrarie*, 12, 1966, p. 583-584.

(6) K. W. O. Wenzel et M. J. de Vries, *J. Agric. Sc.*, 11, 1968, p. 273-280.

(7) L. Usseglio-Tomasset, *Riv. di Viticol. Enol. di Conegliano*, 6, 1969, p. 00.

(8) P. J. Hardy, *Phytochem.*, 9, 1970, p. 709-715.

(9) C. Bayonove et R. Cordonnier, *Ann. Techn. Agric.*, 19, (2), 1970, p. 79-93.

(10) C. Bayonove et R. Cordonnier, *Ann. Techn. Agric.*, 19, (2), 1970, p. 95-105.

(11) C. Bayonove et R. Cordonnier, *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 1971, p. 1374-1378.

(12) C. Bayonove et R. Cordonnier, *Ann. Techn. Agric.*, 20, (4), 1971, p. 347-355.

(13) A. Terrier, *Thèse Universitaire*, Bordeaux, n° 162, 1972.

(14) A. Terrier, J. N. Boidron et P. Ribereau-Gayon, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 495.

(15) A. Terrier, J. N. Boidron et P. Ribereau-Gayon, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 941.

(16) P. Ribereau-Gayon, J. N. Boidron et A. Terrier, *J. Agric. food Chem.*, 23, n° 6, 1975.

(17) R. Cordonnier, *Rev. Fr. d'Oenol.*, 50, 1973, p. 15-26.

(18) P. Schreier, F. Drawert et A. Junker, *Z. Lebensm. unters. Forsch.*, 155, 1974, p. 98-99.

(19) C. Bayonove, R. Cordonnier et P. Dubois, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 75.

(20) H. M. J. Richard, *Dissertation*, University of California, Davis, 1970.

(21) T. Yoshida, S. Muraki, H. Kawamura et A. Lomatsu, *J. Agric. Biol. Chem.*, 33 n° 3, 1969, p. 343-352.

(22) T. Nakazani, S. Sato et T. Yamanishi, *J. Agric. Biol. Chem.*, 33, n° 6, 1969, p. 967-968.

(23) T. Yamanishi, M. Nose et Y. Nakatani, *J. Agric. Biol. Chem.*, 34, n° 4, 1970, p. 599-608.

(24) C. Bayonove, R. Cordonnier et R. Ratier, *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 1974, p. 1321-1328.

Station de Technologie végétale,
Centre de Recherches I.N.R.A.,
place Viala,
34060 *Montpellier Cedex;*
Chaire de Biochimie industrielle alimentaire
de l'E.N.S.I.A. au C.E.R.D.I.A.,
91300 *Massy.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. – *Étude de l'auto-inflammation de polymères thermostables.*

Note (*) de M[me] **Colette Belinski** et M. **François-Xavier Lalau Keraly**, présentée par M. Georges Champetier.

Un test simple pour l'estimation de la résistance à l'auto-inflammation des hauts polymères a été mis au point et appliqué à une étude comparée de résines thermostables. Il devrait permettre un classement allant dans le même sens que celui donné par la mesure de l'indice d'oxygène limite.

Parmi les tests servant à illustrer le comportement des hauts polymères à la chaleur, un des plus reproductibles est celui de la mesure de leur indice d'oxygène limite (I.O.L.) (1).

Cependant ce test est d'un emploi peu commode et donne des valeurs imprécises dans certains cas, en particuliers pour la mesure de l'I.O.L. de résines qui brûlent en donnant

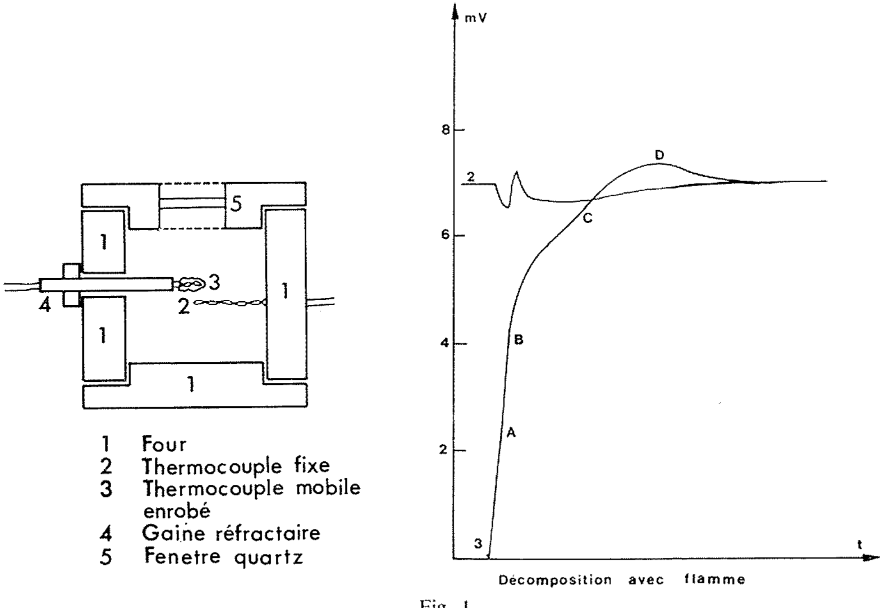


Fig. 1

des résidus carbonés importants ou des projections de matières enflammées qui soufflent la flamme de l'éprouvette en stoppant sa combustion, faussant ainsi la mesure du temps de combustion. C'est le cas de certaines résines thermostables.

Par contre l'étude de l'auto-inflammation, préconisée par certains auteurs (2), peut permettre une classification de ce genre de polymères. C'est pourquoi nous avons mis au point un appareil permettant d'étudier leur auto-inflammation, c'est-à-dire le comportement d'un polymère plongé rapidement dans de l'air chauffé à des températures supérieures à sa température de décomposition.

L'appareil dont le schéma est représenté sur la figure 1 est extrêmement simple. Il se compose essentiellement d'un four [1] porté à la température d'expérience voulue. Dans ce four est placé un thermocouple [2] indiquant sa température. Au moment de l'expérience, on introduit rapidement, à proximité de ce thermocouple, un autre thermocouple [3], sur lequel ont été déposées une ou plusieurs couches de polymère, par trempe successive. La quantité de polymère utilisée varie de 2 à 15 mg. Le volume total de la chambre de combustion est de 200 cm³; ce volume d'air est suffisant dans tous les cas pour brûler totalement l'échantillon.

L'enregistrement des variations de température des deux thermocouples permet d'observer le comportement du polymère au cours de sa décomposition. Sur la figure 1 ces variations sont représentées par les courbes 2 et 3 correspondant à ces deux thermo-

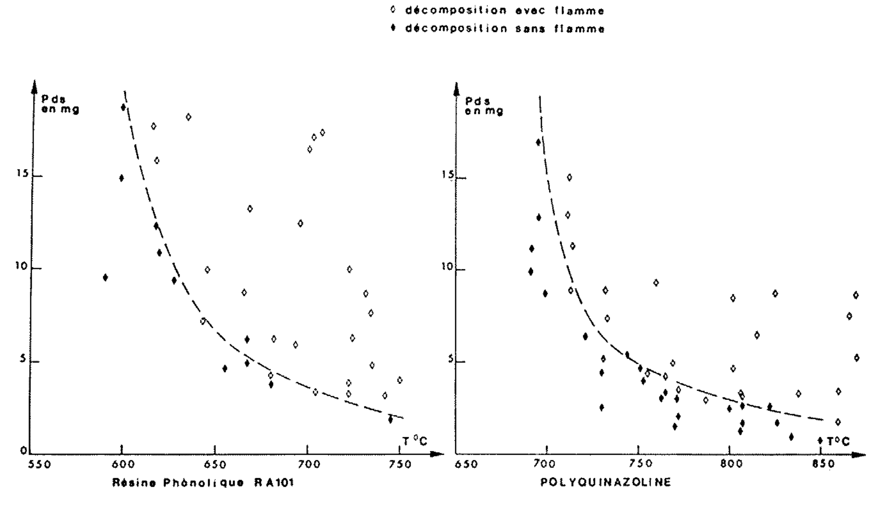


Fig. 2

couples. La courbe 2 indique au départ la température du four. Lors de l'introduction du thermocouple [3] il y a une baisse sensible de la température du thermocouple [2], ce qui donne l'origine des temps. Au moment de l'inflammation, la température de ce dernier croît brutalement et l'on a ainsi une mesure du temps d'auto-inflammation.

La température indiquée par le thermocouple [3] monte régulièrement jusqu'au point A où il y a une accélération brutale correspondant à l'inflammation du polymère. En B la température a tendance à se stabiliser, la réaction de combustion des gaz de pyrolyse étant terminée; puis au point C on observe une montée en température due à la réaction de combustion du résidu carboné; la température du thermocouple [3] s'élève au-dessus de celle du four jusqu'au point D où, la combustion du carbone étant achevée, la température des deux thermocouples se stabilise et indique celle du four.

Dans le cas où il n'y a pas d'inflammation, les allures des courbes de température sont modifiées; le thermocouple [2] ne montre plus d'élévation brutale de température due à la flamme, et la partie AB de la courbe 2 disparaît également; mais les points C et D existent toujours.

Deux types de polymères ont été étudiés ici :

1° une résine phénolique commerciale d'utilisation courante R A 101, dont l'I.O.L. mal défini semble compris entre 40 et 45;

2° une résine polyquinazoline mise au point à l'O.N.E.R.A., d'I.O.L. = 58 et dont le motif est le suivant :

Le comportement de ces deux polymères a tout d'abord été observé à différentes températures de four et pour des masses variables. Les résultats expérimentaux présentés sur la figure 2 se répartissent en deux zones correspondant, pour chaque polymère, à l'apparition d'une flamme ou à une combustion sans flamme.

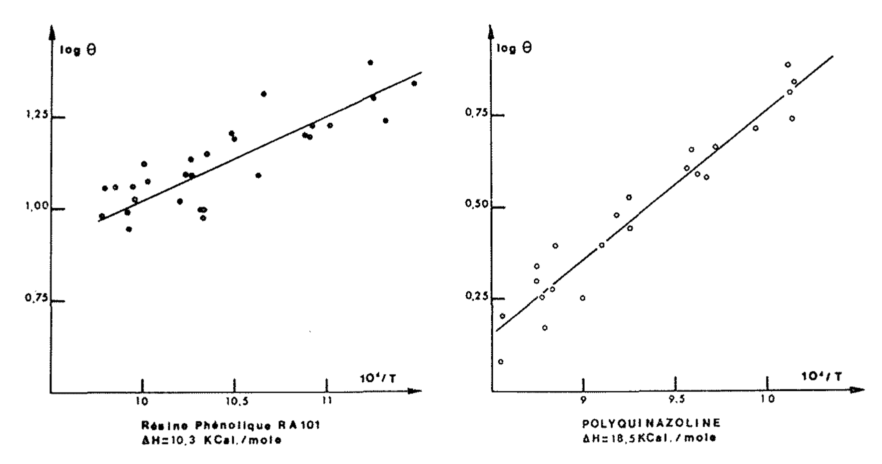


Fig. 3

Ces zones sont nettement décalées pour les deux polymères étudiés, et il apparaît, pour des masses comparables de résines, un écart de température de 100°C environ, la polyquinazoline résistant mieux à l'auto-inflammation que la résine phénolique.

L'influence du poids de l'échantillon sur le temps d'auto-inflammation dépend de phénomènes de transfert de chaleur, la masse de l'échantillon affectant sa vitesse de chauffage. Pour éliminer cet effet de masse, certains auteurs ([3]) ont extrapolé leurs résultats expérimentaux à la masse zéro, ceci en opérant avec des échantillons pesant de 0,1 à 0,5 g. Ils obtiennent ainsi ce qu'il est possible d'appeler un temps intrinsèque d'auto-inflammation.

En utilisant dans notre cas des masses de dix à cinquante fois plus faibles, nous avons pensé obtenir directement une bonne approximation de ce temps, sans extrapolation graphique.

La relation entre ces temps θ et la température est représentée sur la figure 3 sous forme d'un tracé de log θ en fonction de 1/T. Cette relation se traduit par des droites permettant de calculer une énergie d'activation apparente correspondant à 18,5 kcal/mole pour la polyquinazoline et à 10,3 kcal/mole pour la résine phénolique.

On peut noter une certaine dispersion dans les résultats obtenus pour la résine phénolique. Il ne semble pas que celà puisse être dû à la géométrie de l'échantillon, mais plutôt à la polymérisation; en effet la polycondensation par couche successive peut laisser une quantité d'eau incluse variant d'un échantillon à l'autre.

Quant aux résultats obtenus pour la résine polyquinazoline, ils semblent en bon accord avec ceux des derniers auteurs précités qui donnent, pour le « nomex », polymère peu inflammable, 17 kcal/mole d'énergie d'activation apparente.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) C. F. Fennimore et F. J. Jones, *Combustion and Flame*, 10, 1966, p. 135.
(2) C. Baillet, L. Delfosse, S. Antonik et L. Lucquin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 146.
(3) B. Miller, J. R. Martin et C. H. Meiser Jr., *J. Appl. Polym. Sc.*, 17, 1973, p. 629-642.

Laboratoire O.N.E.R.A.,
29, *avenue de la Division-Leclerc*,
92320 *Châtillon-sous-Bagneux*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chimisorption sélective du protium et du deutérium par le composé d'insertion* KC_8. Note (*) de M. **Philippe Lagrange**, Mlle **Marie-Hélène Portmann** et M. **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier.

La chimisorption sélective d'un mélange protium-deutérium par le composé d'insertion KC_8 provoque un enrichissement en isotope lourd de la phase gazeuse. Le coefficient de partage est maximal aux faibles teneurs en deutérium.

Sous l'action de l'hydrogène, le composé lamellaire graphite-potassium de premier stade KC_8, devient un ternaire KC_8H_x de second stade. La quantité d'hydrogène fixé varie avec la température et la pression [(1), (2)].

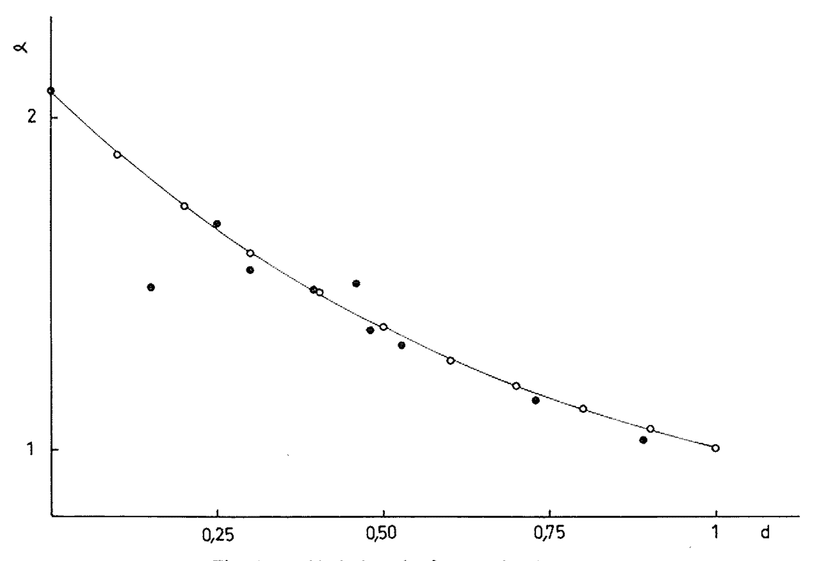


Fig. 1. — Variation du facteur de séparation α en fonction de la composition en deutérium du sorbat.

Pour une même température, les pressions de dissociation ou de recombinaison des ternaires KH_xC_8 et KD_xC_8, présentent d'importants écarts dans le cas des composés du graphite (3) ou des autres carbones (4). Ces résultats indiquent qu'un mélange H_2+D_2 subit un enrichissement isotopique au contact du solide KC_8.

Une étude thermodynamique de la répartition du protium et du deutérium entre un mélange gazeux et une phase sorbée a été réalisée en admettant que le nombre total de sites occupés par les atomes H et D est indépendant du rapport H/D dans le sorbat (si l'on pose $x = (H+D)/K$, x est une constante).

L'équilibre du système gaz-sorbat est entièrement déterminé par une constante A, qui ne dépend que de la température

$$A = \left(\frac{d}{h}\right)^2 \frac{P_{H_2}}{P_{D_2}},$$

h et d sont les fractions molaires en protium et deutérium de la phase sorbée; P_{H_2} et P_{D_2} sont les pressions partielles en hydrogène et deutérium au-dessus du sorbat.

Cette constante A est reliée aux grandeurs thermodynamiques relatives à la sorption des isotopes purs

$$\operatorname{Log} A = \frac{1}{x_l}\int_0^{x_l} \operatorname{Log}\frac{P^e_{H_2}}{P^e_{D_2}}\,dx,$$

x est le nombre de moles d'hydrogène fixé ramené à un atome de potassium, x_l est la quantité limite, à la saturation; $P^e_{H_2}$ est la pression de protium en équilibre au-dessus du sorbat protium pur et $P^e_{D_2}$ celle relative au sorbat deutérium pur.

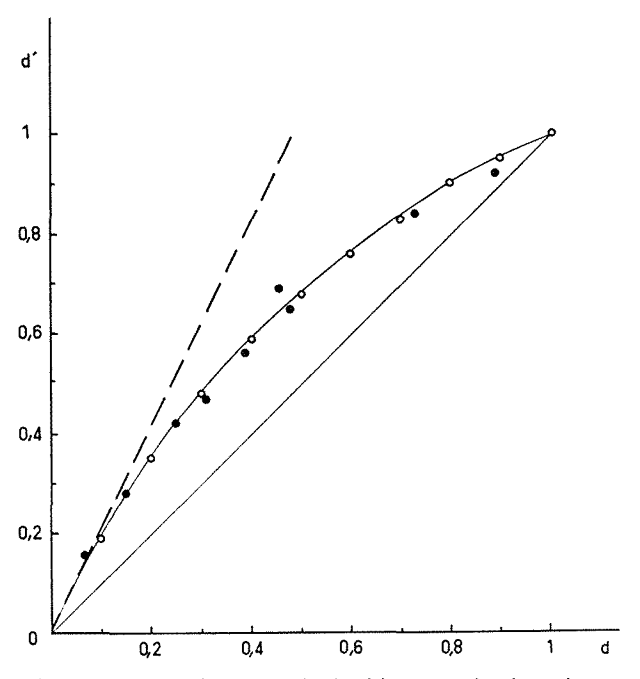


Fig. 2. — Courbe de partage du deutérium entre les deux phases.

Au contact du composé KC_8, le mélange protium-deutérium atteint son équilibre

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD.$$

Le composé d'insertion joue donc le rôle de catalyseur pour cet équilibre, dont on appelle K, la constante thermodynamique.

Le facteur de séparation isotopique ($\alpha = d'/d$), rapport de la fraction molaire en deutérium dans le gaz à celle correspondante dans le sorbat, peut s'exprimer en fonction des constantes d'équilibre A et K :

$$\alpha = \frac{d(1-\sqrt{KA}/2)+\sqrt{KA}/2}{d^2(1+A-\sqrt{KA})+d(\sqrt{KA}-2A)+A}.$$

Graphiquement, la répartition du protium et du deutérium entre les phases gazeuse et sorbée est représentée :

– ou par la courbe $\alpha = f(d)$;

– ou par la courbe de partage du deutérium entre les deux phases : $d' = f(d)$.

L'étude expérimentale a été réalisée pour un composé préparé à partir de graphite artificiel de très fine granulométrie ([6]).

A 313 K et sous 250 Torr, un mélange protium-deutérium de volume connu, circule sur le composé. Une fois l'équilibre atteint, le mélange gazeux constitué maintenant des deux isotopes et d'hydrogène mixte HD, est analysé par chromatographie gazeuse sur colonne d'alumine ([5]). L'analyse permet le calcul des grandeurs h et d et des pressions partielles P_{H_2} et P_{D_2}.

La grandeur A, pente de la droite d^2/P_{D_2} vs h^2/P_{H_2} est égale à 0,22.

Les deux courbes semi-théoriques $\alpha = f(d)$ et $d' = f(d)$ sont tracées à partir de cette valeur expérimentale (points cerclés). Les points expérimentaux sont les points noirs.

La figure 1 représente la variation du facteur de séparation α en fonction de la composition en deutérium du sorbat.

La courbe de partage du deutérium entre les deux phases est représentée sur la figure 2. Elle indique un enrichissement en deutérium de la phase gazeuse au détriment de la phase sorbée.

La tangente à la courbe de partage à l'origine a une pente qui représente la valeur théorique maximale du facteur de séparation : $\alpha_{max} = 2{,}1$.

La chimisorption des mélanges H_2-D_2 par le composé KC_8 s'effectue donc avec un enrichissement de la phase sorbée en isotope léger.

Lorsque la teneur en deutérium croît, le facteur de séparation diminue.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

([1]) D. Saehr et A. Herold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3130-3136.

([2]) P. Lagrange, A. Metrot et A. Herold, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 701.

([3]) M. Colin et A. Herold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1982-1990.

([4]) C. Gehin et A. Herold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3767-3774.

([5]) M. H. Portmann, *Thèse de Spécialité*, Nancy, 1976.

([6]) Graphite artificiel LZ KS 02 (3 000°C) de granulométrie 2 μ de la Société Lonza.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
associée au C.N.R.S. n° 158,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *De l'existence des « Séries Électrochimiques Structurales » (SES) des potentiels normaux des éléments en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Loïk Viet**, transmise par M. Gaston Charlot.

On montre que pour chaque période de la classification périodique, il existe une ou plusieurs séries d'éléments pour lesquels on relève une corrélation entre le potentiel normal E_0 en solution aqueuse et le numéro atomique Z. Ces « Séries Électrochimiques Structurales » (SES) s'interprêtent à partir de la structure électronique des éléments et de celle des ions en solution.

La série des potentiels normaux E_0 en solution aqueuse fournit un classement des éléments suivant leur caractère électronégatif, sans faire cependant apparaître de liaison entre la série électrochimique et les propriétés physiques des éléments. D'une façon plus générale, il n'existe pas de corrélation certaine entre les propriétés électrochimiques des éléments, notamment des métaux et la structure électronique de ceux-ci.

En représentant le potentiel normal E_0 en solution aqueuse en fonction du numéro atomique Z de l'élément correspondant, on peut remarquer que pour chaque période de la classification périodique de Mendéleef, il existe une ou plusieurs séries d'éléments pour lesquels on peut trouver une corrélation, le plus souvent linéaire, entre le potentiel normal et le numéro atomique des éléments correspondants. Il est proposé de les appeler « Séries Electrochimiques Structurales » (SES) pour marquer qu'on peut interpréter l'existence de ces Séries à partir de la structure électronique des éléments considérés et de celle des ions en solution. Chaque SES sera désignée par l'indication des états énergétiques caractérisant celle-ci sans ambiguïté.

Les figures 1 et 2 présentent l'aspect général de ces SES, en tenant compte des potentiels normaux les plus probables d'après les tables [1] à [4], pour la réaction d'oxydoréduction faisant intervenir l'élément considéré à l'état d'oxydation 0, en équilibre avec une solution aqueuse de l'un de ses sels d'activité égale à 1, en milieu non complexant dans les conditions normales de température et de pression. Pour beaucoup d'éléments, notamment pour les métaux des deuxième et troisième séries de transition, qui par suite de l'hydrolyse n'existent pas en solution à l'état d'ions simples, il a été tenu compte d'un potentiel d'oxyde, d'après les renseignements fournis dans la littérature sur la nature de l'oxyde en équilibre avec l'élément à pH = 0 [[3], [4]]. Les potentiels obtenus expérimentalement sont notés (●, +, ▲, ■) suivant la valence 1.2.3.4 de l'ion ou de l'atome central de l'oxyde considéré. En réalité pour près de la moitié des éléments, E_0 n'a fait l'objet que d'une détermination théorique ou expérimentale indirecte à partir de l'enthalpie libre de formation de l'ion en solution, en faisant intervenir un cycle thermodynamique dont on a pu déterminer les chaleurs de réaction à chaque étape. Ces potentiels sont notés (○, ×, △, □, ◇, ⬭, ★, ∞) suivant l'état d'oxydation 1.2.3.4.5.6.7.8 de l'atome central de l'espèce ionique considérée.

On note tout d'abord (*fig.* 1) l'existence des deux SES 2 *sp* et 3 *sp*, correspondant aux deux périodes courtes de la classification, pour lesquelles E_0 varie linéairement avec Z. La première SES 2 *sp* est cependant dédoublée en deux demi-séries, correspondant respectivement aux potentiels E_0 d'une réaction du type M^{p+}/M^0, où le degré d'oxydation $p+$ de l'atome central de l'espèce ionique varie de +1 à +5, et d'une réaction du type M^0/M^{-q},

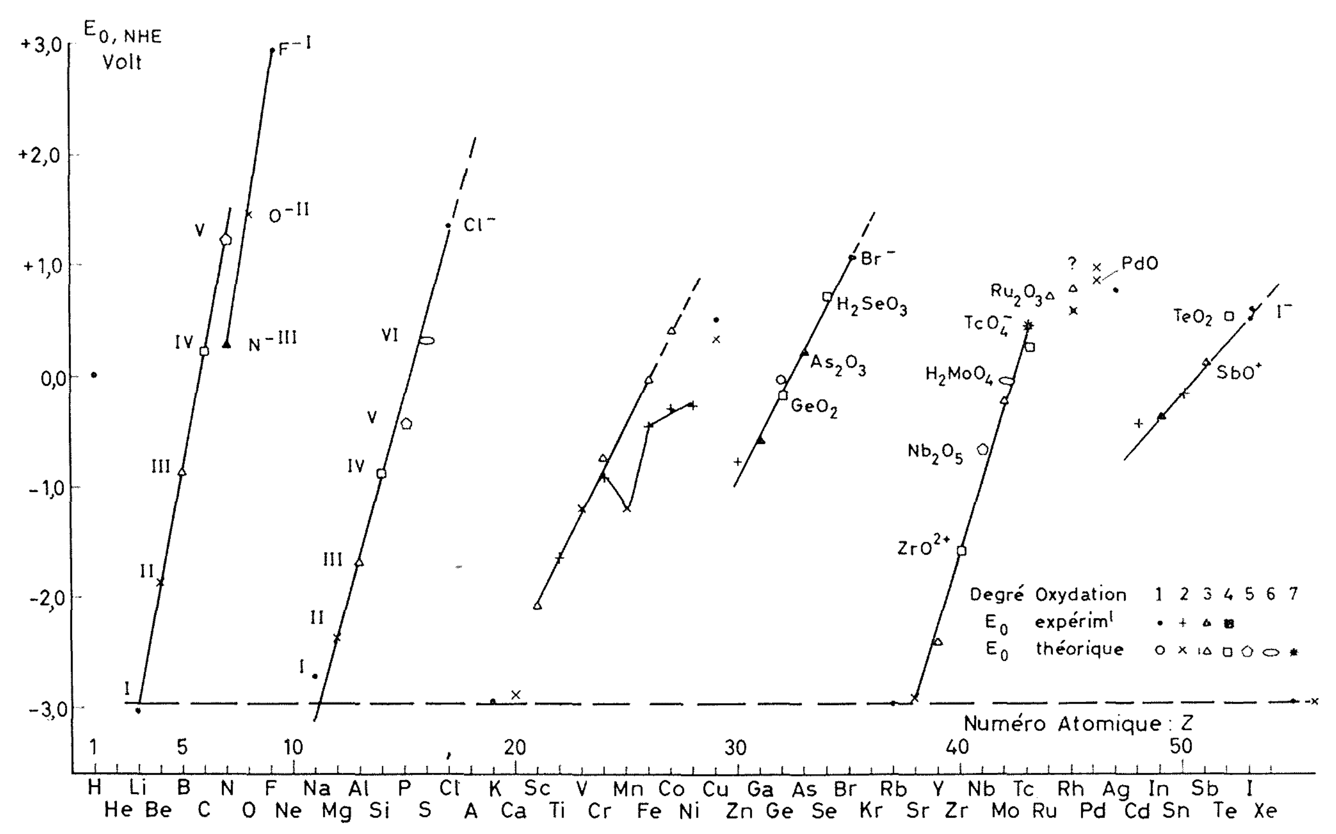


Fig. 1. — Corrélation entre le potentiel normal E_0 en solution aqueuse et le numéro atomique Z des éléments pour les quatre premières périodes de la classification de Mendéleef.

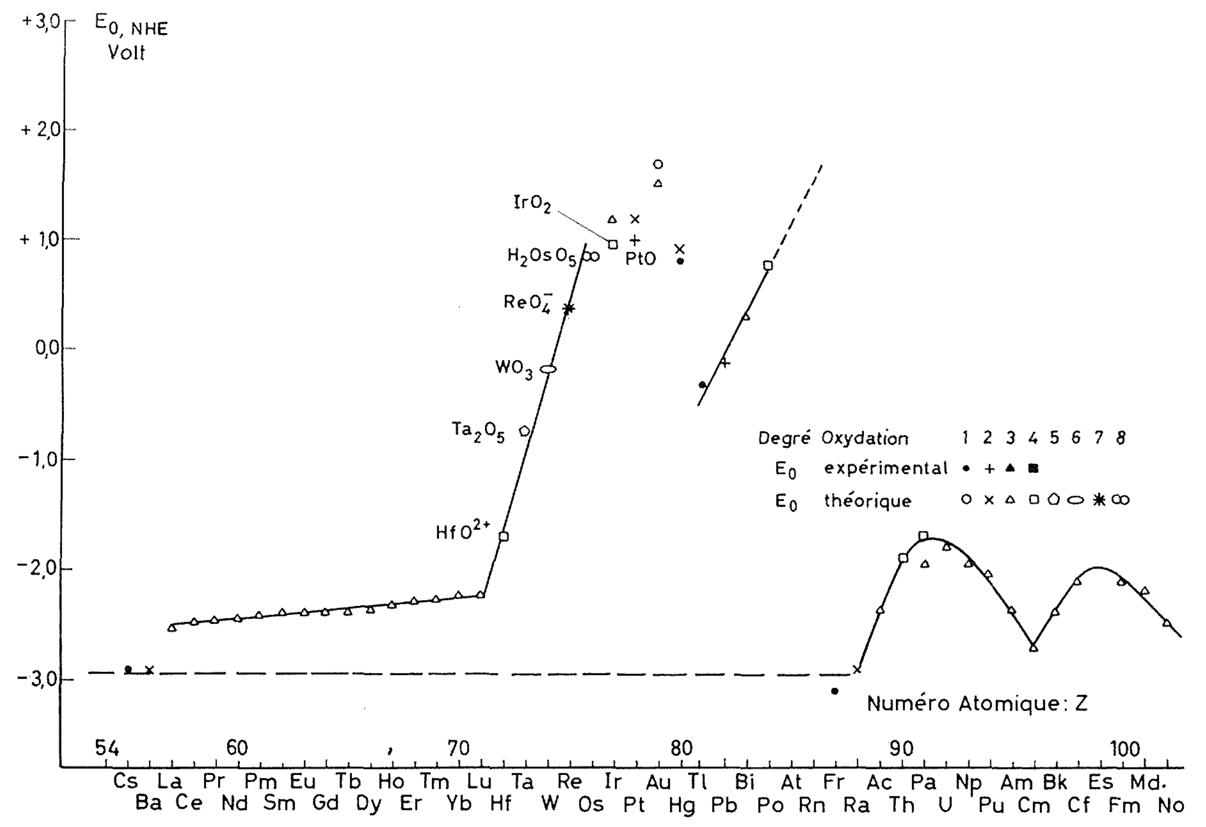


Fig. 2. — Corrélation entre le potentiel normal E_0 en solution aqueuse et le numéro atomique pour les éléments des deux dernières périodes de la classification de Mendéleef.

où $-q$ croît de -3 à -1. Pour ces deux séries, le potentiel E_0 varie linéairement avec le nombre des états *ns* et *np* de l'élément dans son état d'oxydation 0. L'interprétation du décalage entre les deux segments de la SES 2 *sp* fait intervenir la structure électronique des ions en solution.

On peut rapprocher de ces deux séries, les SES $(n+1)\,s^2\,p$ correspondant aux secondes demi-périodes longues de la classification. Pour celles-ci le potentiel E_0 varie linéairement avec le nombre des états $(n+1)\,p$ de l'élément à l'état d'oxydation 0. La présence dans chacune de ces SES, du potentiel E_0 d'un couple donnant un anion en solution, ne peut s'expliquer qu'en faisant l'hypothèse que les états électroniques $(n+1)\,p^6$ saturés de l'ion en solution n'ont que peu d'influence sur le potentiel à l'interface.

Les séries structurales SES *nd* correspondant aux premières demi-périodes longues sont fortement influencées par la présence des états électroniques *nd* non saturés correspondant à chaque série des métaux de transition ([5]). Le potentiel E_0 varie avec le remplissage de la bande *nd* du métal. L'existence de plusieurs valeurs de E_0 pour les métaux VIII, notamment pour les éléments de la première série de transition, ainsi que pour les métaux nobles I.B., cuivre, argent et or, prouve que le potentiel normal dépend aussi de la structure électronique de l'ion en solution.

Les éléments de la famille des terres rares donnent lieu également à une série structurale SES 4 *f*, E_0 devenant de plus en plus positif avec le remplissage progressif des états 4 *f*.

On relève sur différentes SES plusieurs anomalies. Celles-ci peuvent s'interpréter par une analyse plus détaillée de la structure électronique des éléments et de celle des ions en solution, en même temps que l'on peut déduire de l'existence de ces Séries Electrochimiques Structurales des propriétés électrochimiques nouvelles des éléments.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) W. M. Latimer, *Oxydation Potentials*, Prentice Hall, New York, 1952.

([2]) G. Charlot, A. Collumeau et M. J. C. Marchon, *Selected Constants Oxidation-Reduction Potentials of Inorganic Substances in Aqueous Solvents*, Butterworths, Londres, 1971.

([3]) G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, 1969.

([4]) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthiers-Villars, Paris, 1963.

([5]) *Propriétés électroniques des métaux et alliages*, École d'été de Royan, 1971, Masson, Paris, 1973.

Laboratoire
de Physique des Liquides et Électrochimie,
Groupe de Recherches n° 4 du C.N.R.S.
associé à l'Université de Paris VI,
4, place Jussieu,
Paris Cedex 05.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Relations entre la vitesse de refroidissement, la structure et les propriétés mécaniques d'un acier à 0,31 p. cent de carbone austénitisé puis refroidi dans le domaine ferrito-perlitique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Houin** et **André Simon,** présentée par M. Paul Laffitte.

Lors de la transformation ferrito-perlitique en refroidissement continu d'un acier à bas carbone il apparaît localement des zones presque totalement perlitiques. Les lamelles de cémentite sont discontinues et très irrégulièrement réparties et permettent de maintenir la teneur en carbone de cette perlite voisine de celle de l'acier. Cette structure provoque à la fois une augmentation de la charge de rupture et de la striction.

Les transformations des aciers à bas carbone dans le domaine de formation de la ferrite proeutectoïde et de la perlite ont surtout été étudiées en conditions isothermes et par microscopie optique ([1]). Nous avons déterminé et interprété en microscopie électronique par transmission ces transformations structurales en condition anisotherme et mesuré les variations des propriétés mécaniques correspondantes.

Les essais sont effectués sur un acier calmé à l'aluminium contenant 0,31 p. cent de carbone, 0,62 p. cent de manganèse, 0,29 p. cent de silicium, 0,024 p. cent de soufre et 0,016 p. cent de phosphore.

Nous avons tracé à l'aide d'un dilatomètre différentiel de haute sensibilité ([2]) les domaines de transformation de cet acier pour des vitesses moyennes de refroidissement avant transformation comprises entre 3,7 et 80°C/s. La figure 1 donne les résultats obtenus. Les températures de début et de fin de transformation sont tracées en traits pleins. Elles ont été déterminées à partir des anomalies dilatométriques. La courbe de séparation du domaine de formation de la ferrite proeutectoïde de celui de la perlite est tracée en traits pointillés à partir de l'accélération de la dilatation due à la transformation perlitique. On note qu'il n'y a plus de séparation nette entre ces deux domaines lorsque la vitesse de refroidissement moyenne avant transformation est supérieure à 10°C/s.

L'observation en macrographie et par micrographies optique et électronique des structures obtenues après ces différents types de refroidissement permet de préciser le déroulement des transformations. On note dès que la vitesse de refroidissement atteint 3,7°C/s une structure hétérogène qui est montrée sur la macrographie *a* de la planche I. L'échantillon est constitué de deux types de zones. Des plages de ferrite et de perlite sensiblement équiaxes dans lesquelles le rapport ferrite sur perlite est voisin de celui que prévoit la composition chimique de l'acier (micrographie *b* de la planche I) et des plages constituées surtout de perlite avec quelques zones de ferrite aciculaire (micrographie *c* de la planche I).

Lorsque la vitesse de refroidissement avant transformation augmente on note que la structure devient plus homogène, c'est-à-dire que les deux types de structure montrés précédemment sont moins nettement séparés et constituent des plages plus petites (micrographies *d* et *e* de planche I). Lorsque la vitesse moyenne de refroidissement atteint 30°C/s il n'existe plus de zones à grains ferritiques équiaxes, mais la structure est homogène. Elle est constituée de grains de perlite entourés de fins liserés de ferrite (micrographie *f* de la planche I). Ces liserés de ferrite diminuent et ont tendance à disparaître lorsque la vitesse de refroidissement a atteint 80°C/s.

L'observation par microscopie électronique par transmission permet de définir ces structures ferrito-perlitiques. Les micrographies *a*, *b*, *c* de la planche II montrent trois types de structures caractéristiques obtenues lors d'un refroidissement à la vitesse de 3,7°C/s. La micrographie *a* présente une zone de perlite normale qui s'est formée par germination sur la ferrite proeutectoïde. Le point de départ des lamelles est marqué par un épaississement de la cémentite du fait de la surconcentration locale en carbone le long de l'interface ferrite-austénite au moment de la germination de la perlite. La micrographie *b* montre

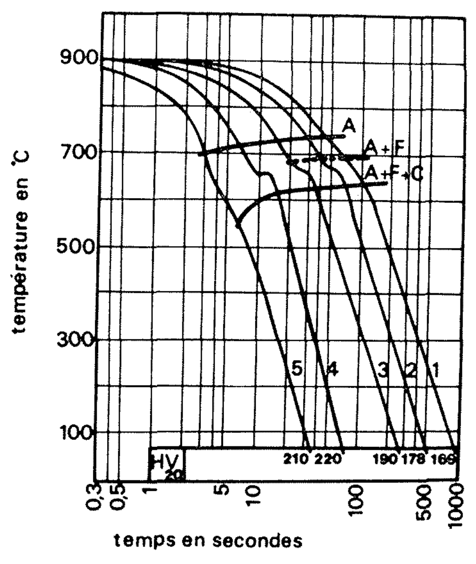


Fig. 1. — Courbes TRC de l'acier à 0,31 p. cent de carbone. Les lois de refroidissement sont numérotées de 1 à 6. Les vitesses moyennes de refroidissement sont : 1, 3,7°C/s; 2, 5,8°C/s; 3, 12°C/s; 4, 30°C/s; 5, 80°C/s.

une zone perlitique « anormale ». Les lamelles de cémentite, tout en gardant une orientation générale commune, sont discontinues et groupées dans de petites zones de perlite sans séparation nette avec les plages de ferrite. La teneur globale en carbone d'unet elle zone est faible car il n'y a plus d'espacement régulier entre les lamelles de cémentite. La micrographie *c* permet d'expliquer la formation de telles zones de perlite. En effet, la germination de la perlite se fait à l'interface ferrite-austénite enrichie en carbone. L'écartement des lamelles de cémentite est alors normal. Lors de la croissance, les lamelles rencontrent des zones plus pauvres en carbone et il n'y a que quelques lamelles de la

Explications des Planches

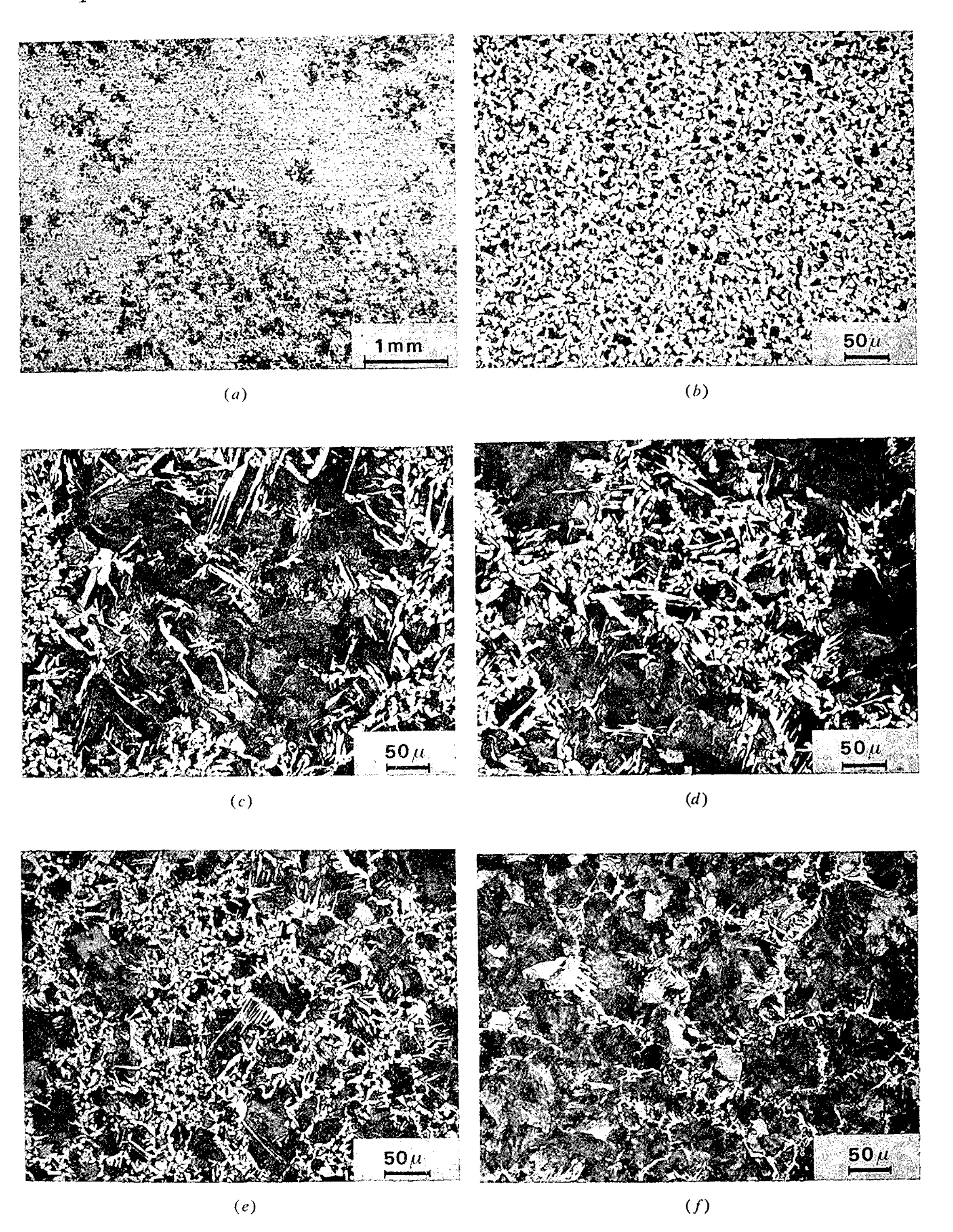
Planche I

a. Macrographie G × 15 de l'éprouvette 1 (vitesse de refroidissement = 3,7°C/s). Attaque au nital. Cette macrographie met en évidence l'hétérogénéité de la structure.

Micrographies optiques. Attaque au nital à 4 p. cent (G × 150).

b, c. Deux aspects de la microstructure de l'éprouvette 1 (vitesse de refroidissement 3,7°C/s).

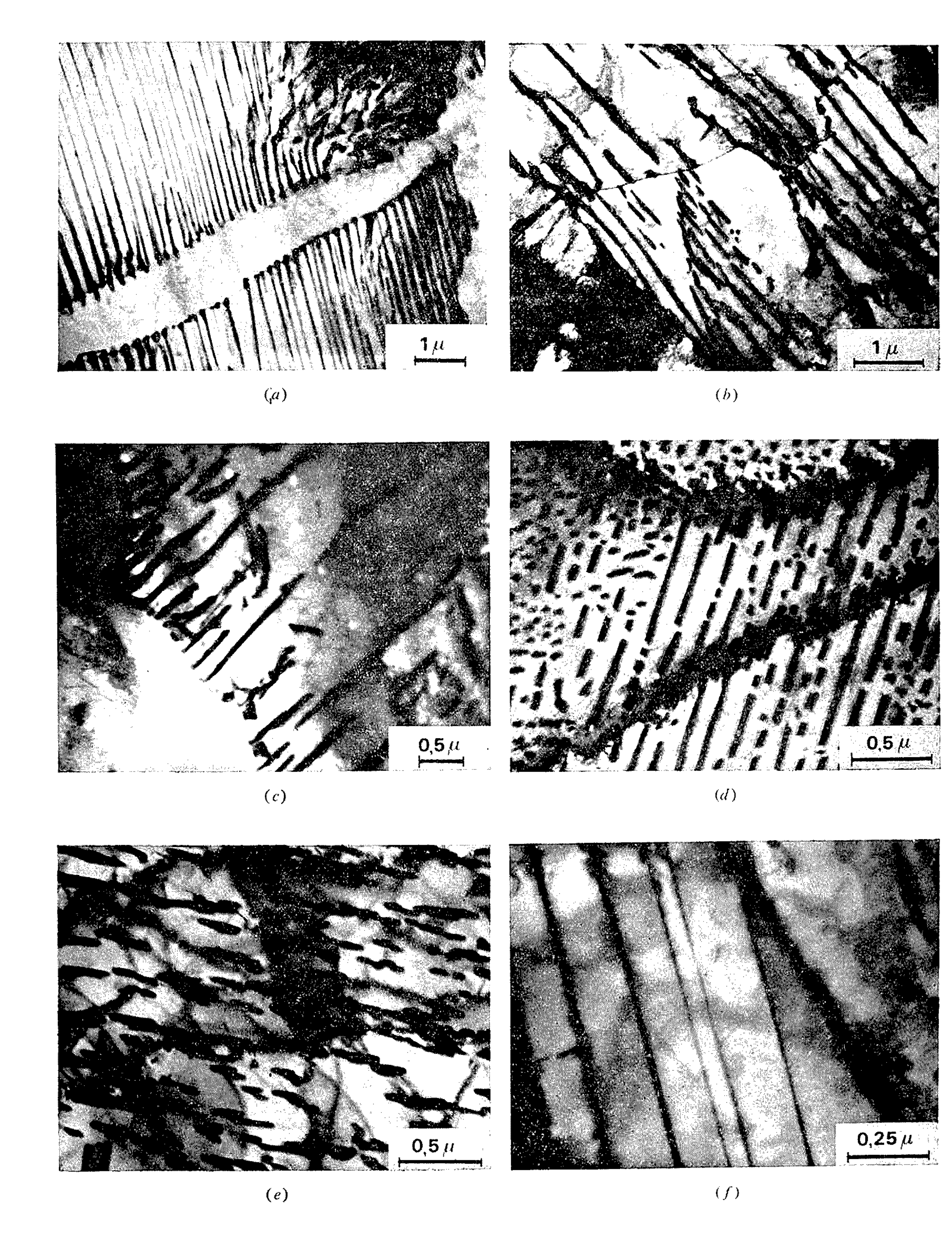
d, e, f. Microstructures des éprouvettes 2, 3, 4 (vitesse de refroidissement 5,8, 12 et 30°C/s).



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Planche II

Micrographies électroniques par transmission.

a, b, c. trois aspects de la structure perlitique de l'éprouvette 1 (vitesse de refroidissement 3,7°C/s).

d, e, f. trois aspects de la structure perlitique de l'éprouvette 5 (vitesse de refroidissement 80°C/s).

colonie qui continuent à se développer ce qui donne naissance à une perlite à fort espacement des lamelles de cémentite et à faible teneur en carbone. Lors d'un refroidissement très rapide (80°C/s) les caractéristiques de ces structures perlitiques sont encore

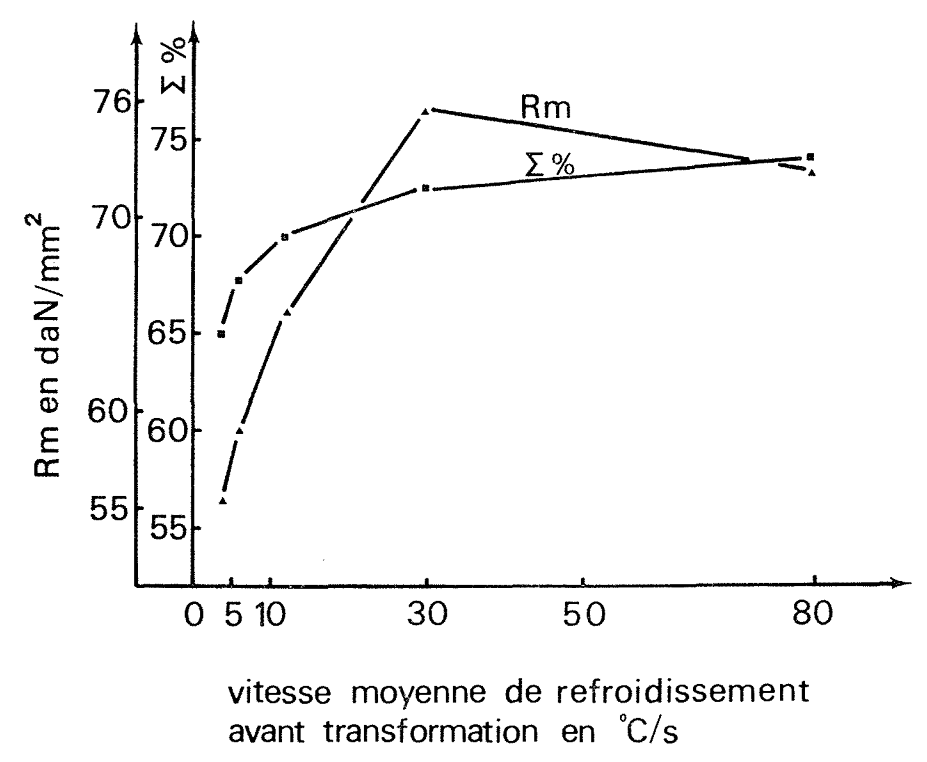


Fig. 2. — Courbes de variation de la charge de rupture et de la striction en fonction de la vitesse moyenne de refroidissement avant transformation.

plus prononcées. On note par exemple (figures *d* et *e* de la planche II) des lamelles de cémentite très discontinues ou (figure *f* de la planche II) des lamelles très fines avec un rapport épaisseur de cémentite sur épaisseur de ferrite d'environ 1/18 au lieu de 1/7 pour une perlite à 0,8 p. cent de carbone.

Ces résultats montrent dans un acier à 0,31 p. cent de carbone, un passage local brusque d'une structure à proportion de ferrite et de perlite voisine de celle que prévoit la composition chimique à une structure presque uniquement perlitique avec quelques plages de ferrite aciculaire. Dans ces dernières zones la perlite a une teneur en carbone voisine de celle de l'acier et présente de ce fait une structure « anormale » principalement composée

de lamelles discontinues, à écartement interlamellaires non régulier et ne présentant pas de séparation nette entre perlite et ferrite. Nous avons vérifié l'existence d'un comportement analogue dans des aciers à 0,2 et 0,4 p. cent de carbone.

Les propriétés mécaniques ainsi obtenues dépendent essentiellement de la proportion de ferrite dans la structure. La figure 2 donne la variation de la charge de rupture et de la striction en fonction de la vitesse moyenne de refroidissement avant transformation. On note que la charge de rupture et la striction (R_m et ε p. cent) présentent une forte croissance pour des vitesses de refroidissement variant de 3,7 à 30°C/s. C'est dans ce domaine de vitesses de refroidissement que se produit le passage d'une structure ferrito-perlitique à forte proportion de ferrite à une structure presque complètement perlitique.

On voit que même pour de faibles teneurs en carbone un traitement bien adapté peut améliorer de façon importante les propriétés mécaniques de l'acier.

(*) Séance du 27 septembre 1976.

(1) C. A. DUBE, H. I. AARONSON et R. F. MEHL, *Revue de Métallurgie*, LV, n° 3, 1958, p. 201-210.
(2) B. MIGNOT, *Thèse d'État*, Nancy 1972.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C.N.R.S. (*L. A.* 159),
E.N.S.M.I.M.,
Parc de Saurupt,
54042 *Nancy Cedex*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de modèles dimères et trimères de la polyacrylophénone* (PAP). Note (*) de MM. **Roger Salvin**, **Henri Balard** et **Jean Meybeck**, présentée par M. Georges Champetier.

La présente Note décrit la préparation des modèles dimères insaturés, et des modèles dimères et trimères saturés, symétriques ou asymétriques de la polyacrylophénone. On a fait varier, selon toutes les combinaisons possibles, la nature du groupe porté à chacune des deux extrémités de la chaîne, qui peut être un groupe méthyle, un atome d'hydrogène ou un groupe méthylène.

La photodégradation des polymères hydrocarbonés est souvent attribuée à la présence de groupes carbonyle incorporés lors de la préparation, ou formés par oxydation. Ils sont à l'origine des réactions photochimiques des chaînes macromoléculaires, selon les mécanismes dits de Norrish type I ou de Norrish type II et sont donc responsables, de façon majoritaire, de la photodégradation d'une grande variété de polymères renfermant des groupes esters ou cétones.

En vue d'une modélisation de ces réactions de dégradation nous avons entrepris une étude approfondie de la photochimie de la polyacrylophénone (PAP) [1] et de ses modèles monomères, dimères et trimères [[2], [3]].

La présente Note décrit les méthodes de préparation :

1° Des modèles dimères et trimères saturés de formule générale :

$$\begin{array}{l}R-\underset{\displaystyle\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{\underset{|}{\overset{}{CH}}}\\[-1em]\end{array}$$

$$R-\begin{array}{c}CH\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{array}-\left[\begin{array}{c}CH_2-\begin{array}{c}CH\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{array}-\end{array}\right]_{n-1}R'$$

Série HH : R = R′ = H, n = 2,3.

Série HM : R = H, R = CH_3, n = 2,3.

Série MM : R = R′ = CH_3, n = 2,3.

Ils nous serviront de modèles pour l'étude de la photodégradation du polymère.

2° Des modèles dimères insaturés de formule générale :

$$CH_2=\begin{array}{c}C\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{array}-CH_2-\begin{array}{c}CH\\|\\CO\\|\\C_6H_5\end{array}-R$$

Dimère 2 IM : R=CH_3; dimère 2 IH : R=H.

Ce sont des produits de scission photochimique des trimères saturés selon la réaction de Norrish type II. Ils nous serviront de produits de référence pour la chromatographie en phase gazeuse.

MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES OLIGOMÈTRES DE LA PAP. — La préparation des dimères saturés a déjà été décrite dans la littérature : Tilichenko et Astakhova [(4), (5)] ont montré qu'ils peuvent être synthétisés par condensation des benzoylalcanes avec le formol, tandis que Bauer (6), puis Merle-Aubry (7) et ses collaborateurs les ont préparés à partir des dimères correspondants de l'acide polyacrylique. Cette dernière synthèse s'effectue en deux étapes qui sont :

— la préparation d'un dichlorure d'acide par action du pentachlorure de phosphore sur le diacide;

TABLEAU I

Solvants de recristallisation et points de fusion des oligomères de l'acide polyacrylique

a) Dimères insaturés :

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}R$$

Symbole	R	Solvant	F trouvé (°C)	F littérature (°C)
2 IH	H	Eau	131	134 (13)
2 IM	CH_3	Ligroïne	105	104 (14)

b) Dimères et trimères saturés :

$$R{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}\left[CH_2{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}\right]_{n-1}R'$$

Symbole	*n*	R	R′	Solvant	F trouvé (°C)	F littérature (°C)
2 HM	2	CH_3	H	Benzène	79	79 (9)
2 MM	2	CH_3	CH_3	Benzène	80	82 (15)
3 HH	3	H	H	Éther	117	116 (16)
3 HM	3	CH_3	H	Acétone / Chloroforme	95	98 (17)
3 MM	3	CH_3	CH_3	Acétone / Benzène	151	147 (18)

— la substitution des deux atomes de chlore par un noyau phényle soit par action du diphénylcadmium, soit par réaction de Friedel-Crafts.

Pour notre part, nous avons extrapolé cette deuxième méthode à la préparation des dimères insaturés et des trimères saturés, qui sont donc inédits.

1. *Préparation des modèles dimères et trimères de l'acide polyacrylique.* — Dans un premier temps, nous avons préparé les dimères et trimères de l'acide polyacrylique, par hydrolyse et décarboxylation concomittante, en milieu chlorydrique 11 N, des esters précurseurs qui sont tous connus [(8)-(12)], sauf l'ester précurseur du 3 HM :

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CO_2CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CO_2CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CO_2CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CO_2CH_3}{\underset{|}{CH_2}}$$

qui a été synthétisé selon la méthode employée par Feit (8) pour le même ester non méthylé.

Le tableau I donne les solvants utilisés pour la purification des dimères et trimères acides, ainsi que les points de fusion trouvés par nous-mêmes et donnés dans la littérature, pour ces oligomères acides.

2. *Préparation des dichlorures et trichlorures d'acide.* — Les dichlorures et trichlorures d'acide s'obtiennent bien par action du pentachlorure de phosphore sur les oligomères acides (Rdt 90 %). Seuls les dichlorures des dimères acides saturés peuvent être distillés sous vide poussé (température de passage : 50° sous 10^{-2} Torr), les chlorures des dimères insaturés et des trimères se décomposent et sont donc engagés non purifiés dans la réaction de Friedel-Crafts.

TABLEAU II

R_f *des dimères et trimères de la* PAP *en* CCM
(Éluant : cyclohexane 60, benzène 40, acétate d'éthyle 10)

	2 IH	2 IM	2 HH	2 HM	2 MM	3 HH	3 HM	3 MM
R_f...........	0,57	0,62	0,49	0,56	0,61	0,38	0,47	0,49

3. *Préparation des oligomères de la* PAP *par réaction de Friedel-Crafts.* — Nous avons effectué cette réaction à 10°C, en ajoutant le chlorure d'acide à une dispersion de chlorure d'aluminium dans un excès de benzène qui sert à la fois de solvant et de réactif dans les proportions de 2 à 1. Dans ces conditions, après lavage au carbonate de sodium et à l'eau, puis distillation du benzène, on obtient l'oligomère brut sous la forme d'une huile jaune et visqueuse (Rdt 70 %).

4. *Purification des oligomères.* — Les dimères insaturés 2 IH et 2 IM, ont été uniquement purifiés par distillation sous vide poussé à l'aide d'un microévaporateur rotatif « Büchi LRM » muni d'un tube à boule, leurs températures de passage sont de 130°C sous 10^{-3} Torr. Leur très grande sensibilité à l'oxygène ne nous a pas permis de les purifier par chromatographie préparative.

Le dimère 2 HH a été purifié par recristallisation dans la ligroïne légère (F 67°C). Tous les autres oligomères saturés ont été dans un premier temps soumis à la chromatographie préparative sur une colonne courte de gel de silice pour CCM H Si 60 « Merck », l'éluant utilisé est un mélange ternaire : cyclohexane 60, benzène 40 et acétate d'éthyle 10, en volume. Les R_f en CCM des oligomères sont donnés par le tableau II.

Dans un deuxième temps, les oligomères ont été purifiés par distillation sous vide poussé, la température de passage des dimères est de 130°C et celle des trimères de 190°C sous 10^{-3} Torr.

La pureté des oligomères a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse et par CCM. L'analyse élémentaire, faite pour les oligomères saturés seulement, concorde parfaitement avec la structure attendue pour ces produits.

Tous les spectres RMN ^{1}H concordent avec les structures déduites du mode de synthèse.

Dans un prochain article nous décrirons les méthodes de séparation des différents diastéréoisomères des oligomères 2 MM, 3 HM et 3 MM et nous discuterons des spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C.

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) R. SALVIN, J. MEYBECK et J. FAURE (à paraître).
(2) *Ibidem.* (à paraître).
(3) *Ibidem.* (à paraître).
(4) M. N. TILICHENKO et N. K. ASTAKHOVA, *C.A.*, 45, 1951, p. 4679.
(5) M. N. TILICHENKO, *C.A.*, 50, 1956, p. 9327.
(6) BAUER, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 1680.
(7) L. MERLE-AUBRY, Y. MERLE et E. SÉLÉGNY, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 249.
(8) B. A. FEIT, *Europ. Polym. J.*, 3, 1967, p. 523, et 8, 1972, p. 321.
(9) ANWERS, *Ann.*, 292, 1896, p. 210.
(10) R. C. NOLLER et C. E. PAMEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1863.
(11) H. BALARD, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Mulhouse-Strasbourg, 17 décembre 1975.
(12) H. G. CLARK, *Makromol. Chem.*, 86, 1965, p. 107.
(13) M. M. BAISER et J. D. ANDERSON, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1357.
(14) F. WEISS et A. ISARA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1355.
(15) THORPE, *J. Chem. Soc.*, 103, 1913, p. 280.
(16) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 416.
(17) H. ZAHN et P. SCHÄFER, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 736.
(18) C. S. MARVEL, E. D. WEIL, L. B. WAKEFIELD et C. W. FAIRBANKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2326.

Laboratoire de Chimie organique industrielle,
Laboratoire de Photochimie
associé au C.N.R.S. n° 135,
École supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un phénomène exothermique associé à la transformation à température ordinaire du phosphate tricalcique amorphe en apatite.* Note (*) de MM. **Jean Claude Heughebaert** et **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le phosphate tricalcique $Ca_9(PO_4)_6$, n-H_2O subit dès sa précipitation une hydrolyse, conduisant à la formation dans le solide d'ions $HPO_4^=$ et OH^- : en isotherme la teneur en ces ions croît en fonction du temps jusqu'à un composé limite correspondant à $Ca_9 \square (HPO_4)(PO_4)_5(OH) \square$.

A demi-réaction, le solide initialement amorphe cristallise en apatite : cette cristallisation est révélée par un phénomène exothermique. L'existence de ce phénomène permet de déterminer l'énergie d'activation de l'hydrolyse.

Nous avons montré dans une Note précédente [1], l'existence d'une série de phosphates de calcium, caractérisés par un rapport Ca/P = 3/2 (phosphate tricalcique) et dont les compositions se distinguent par la présence d'ions $HPO_4^=$ et OH^- dans un rapport 1/1

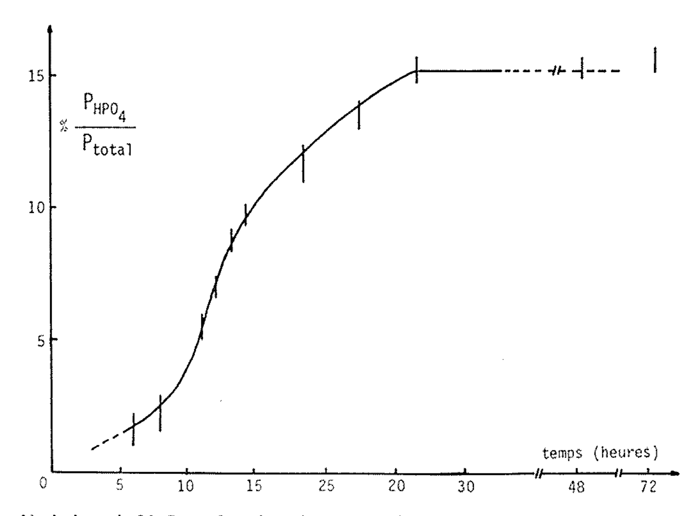


Fig. 1. — Variations à 20°C en fonction du temps, de la teneur des phosphates en ions $HPO_4^=$.

et en proportion variable : au moment de la précipitation, le solide est constitué essentiellement d'ions Ca^{2+} et PO_4^{3-}. Il subit ensuite une hydrolyse exprimée par l'équation

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-,$$

qui conduit au fur et à mesure qu'elle se développe à une série de composés représentés par la formule :

$$Ca_9 \square (HPO_4)_x (PO_4)_{6-x} (OH)_x \square_{2-x}, \qquad 0 \leqq x \leqq 1.$$

Nous avons également montré [1] que cette hydrolyse s'accompagne d'une évolution structurale des phosphates qui passent de l'état amorphe à l'état cristallisé sous forme d'apatite.

Nous nous proposons d'étudier plus particulièrement dans cette Note, le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé.

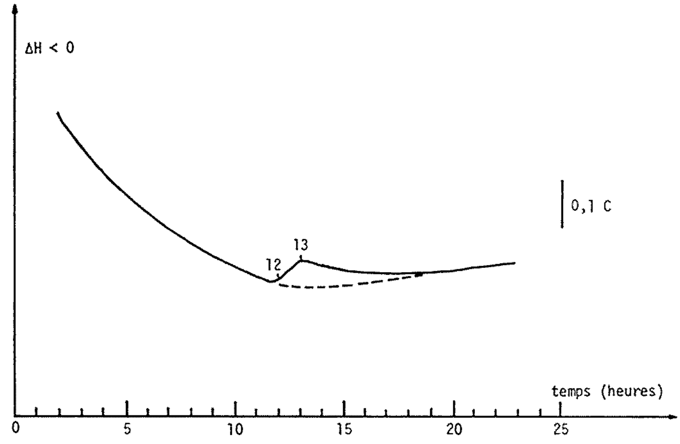


Fig. 2. — Courbe thermocinétique à 20°C, du phosphate tricalcique précipité.

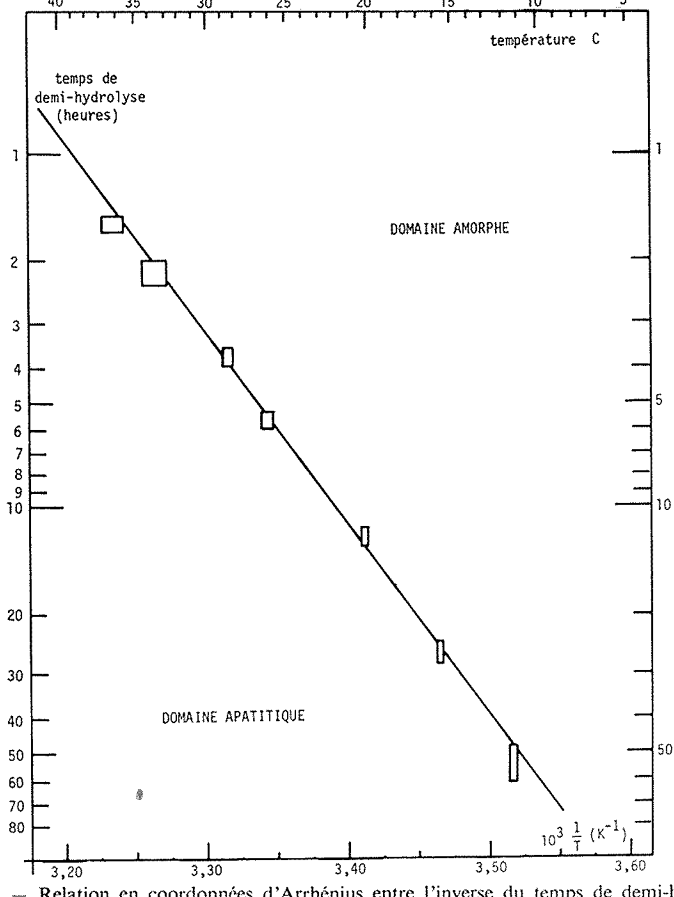


Fig. 3. — Relation en coordonnées d'Arrhénius entre l'inverse du temps de demi-hydrolyse et la température Kelvin de l'expérience.

Le phosphate a été préparé par double décomposition en milieu aqueux selon une méthode précédemment décrite (2). Le précipité a été séparé puis lavé sur büchner, mais il n'a pas été séché, afin de réaliser l'hydrolyse dans des conditions compatibles avec nos techniques d'observation.

L'avancement de l'hydrolyse des solides a été déterminé par la mesure de leur teneur en ions HPO_4^{2-} (1) en fonction du temps à 20°C. On voit sur la figure 1, que l'hydrolyse progresse lentement en fonction du temps, et qu'elle est achevée en 26 h environ. La

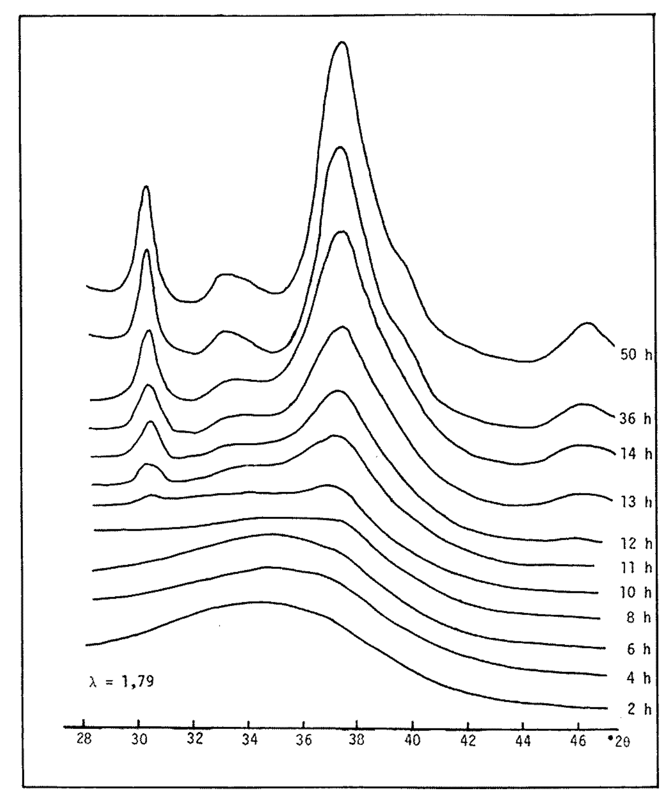


Fig. 4. — Diagrammes de diffraction des rayons X, des précipités à différents stades de leur évolution à 20°C (anticathode au cobalt).

diffraction des rayons X et la spectrographie infrarouge montrent qu'à cette température les phosphates sont amorphes quand la durée d'évolution est inférieure à 10 h et qu'ils sont cristallisés en apatite quand la durée d'évolution est supérieure à 14 h. Ainsi à 20°C, le passage de l'état amorphe à l'état apatitique se produit environ à la moitié de l'hydrolyse maximale (1).

Dans le but de préciser cette évolution, nous avons enregistré la courbe thermocinétique montrant la variation de température de l'échantillon placé dans une enceinte quasi-adiabatique initialement à 20°C, en fonction de la durée d'évolution. Cette courbe (*fig.* 2) présente un pic exothermique dont le maximum correspond à une durée d'évolution de 13 h. Nous avons vérifié qu'avant et après ce phénomène exothermique, les solides

étaient respectivement amorphe et apatitique. Cette observation permet d'établir que contrairement à l'hydrolyse, la cristallisation des phosphates amorphe en apatite présente un caractère discontinu. Elle permet en outre de préciser que la cristallisation se produit à demi-hydrolyse.

Cette dernière observation est confirmée par les résultats des essais effectués à différentes températures entre 11 et 36°C : à toutes les températures en effet, la cristallisation intervient au moment où l'on atteint la demi-hydrolyse.

En outre les essais à différentes températures ont permis de déterminer l'énergie d'activation de l'hydrolyse, en portant l'inverse du temps de demi-hydrolyse (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température Kelvin (*fig.* 3) : on obtient dans ces conditions une droite dont la pente correspond à une énergie d'activation $E^* = 25,2 \pm 1,4$ kcal/mole. Cette droite limite deux domaines correspondant aux phosphates amorphes et aux phosphates apatitiques.

En réalité on peut observer par diffraction des rayons X (*fig.* 4), une évolution progressive de la phase amorphe quand on passe de $x = 0$ à 0,5, ainsi qu'une évolution lente de la phase apatitique quand x varie de 0,5 à 1. L'anomalie thermique apparaît comme une discontinuité dans un processus qui se déroule par ailleurs de façon continue.

Cette discontinuité est associée à un réarrangement structural lorsque la concentration du solide en ions HPO_4^{2-} et OH^- atteint une valeur critique ($x \sim 0,5$).

Ces observations sont compatibles avec le modèle de phosphate amorphe proposé par A. S. Posner ([3]), d'après lequel l'état amorphe est caractérisé par l'absence d'ions OH^-. Cependant, elles permettent de préciser, d'une part qu'il existe une série de composés intermédiaires entre le phosphate amorphe et le phosphate apatitique, et d'autre part que la structure d'apatite apparaît véritablement lorsque le quart des sites OH^- est effectivement occupé.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

([1]) J. C. Heughebaert et G. Montel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1585.
([2]) J. C. Heughebaert et G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2923-2924.
([3]) F. Betts, A. S. Posner, *Trans. Amer. Crystallogr. Assoc.*, 10, 1974, p. 73-83.

Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes Températures,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Isomorphisme de masse dans les composés du niobium* V *et du cuivre* II. Note (*) de Mme **Christiane Bockel** et M. **Bernard Spinner**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de nouveaux complexes potassiques du niobium V et du cuivre II a conduit à caractériser un isomorphisme de masse entre des composés comportant une, deux ou quatre entités Nb_6O_{19}. En milieu très alcalin, les complexes isolés sont soit formés de deux édifices Nb_6O_{19}, soit d'une entité Nb_4O_{16} correspondant aux ions stables à ce pH.

I. Introduction. — Les hétéropolyanions se distinguent des composés de coordination par le fait que les coordinats se lient non seulement au métal central mais également entre eux suivant un processus analogue aux isopolyanions.

Dans le cas particulier où l'anion occupe une très grande place dans le réseau par rapport au cation, il peut y avoir substitution de ce dernier sans qu'il y ait changement de la structure cristalline; il en résulte un isomorphisme particulier appelé « isomorphisme de masse » ([1]).

Muller ([2]) dans son étude sur les niobates et les tantalates de sodium hydratés, a mis en évidence d'une part un isomorphisme classique entre des sels de tantale V et de niobium V, homologues et isomorphes du fait des rayons ioniques identiques du niobium et du tantale pentavalents $Nb^{5+} = Ta^{5+} = 0{,}70$ Å. D'autre part il a noté également un isomorphisme mais cette fois entre des sels de composition différente, soit entre des hexaniobates et tantalates, soit entre des nonaniobates, soit enfin entre des dodécaniobates de sodium. Dans ces sels, les substitutions portent sur le cation Na^+, remplacé par $(H_3O)^+$ dont le volume représente moins de 1 % du volume total de la maille. Il s'agit alors d'un isomorphisme de masse.

Un tel isomorphisme n'a pas encore été trouvé dans le cas des complexes hétéroniobiques. En effet peu de structures ont été déterminées : Flynn ([3]) a isolé un dodécaniobate de Mn (IV) de Ni (IV) dans lequel le métal tétravalent est placé entre les deux entités Nb_6O_{19}. Il a proposé aussi la structure d'un nonaniobate de cuivre (II) ([4]) : les atomes cuivriques se placent au sommet d'un tétraèdre enveloppant un groupement NbO_6. Autour de cet ensemble sont placés les huit autres octaèdres NbO_6.

Avec le même métal divalent, un complexe dodécaniobique et deux hexaniobiques ont été synthétisés ([5]) tandis que pour un quatrième sel, aucune hypothèse de degré de condensation n'a été faite ([6]).

II. Résultats analytiques et discussion. — Nous avons isolé trois composés mixtes de cuivre II et de niobium V en milieu alcalin. Les deux premiers ont été préparés à partir de $CuCl_2$, 2 H_2O et de $X_7HNb_6O_{19}$, n-H_2O ($X = K$, $n = 12$; $X = NH_4$, $n = 5$), tandis que le dernier a été obtenu en mélangeant le chlorure de cuivre dihydraté et le dodécaniobate de tétraméthylammonium en milieu ammoniacal à un pH supérieur à 14.

Le calcul des rapports Cu/Nb, K/Nb effectué à partir de l'analyse centésimale des différents éléments, complété par l'étude spectroscopique infrarouge nous permet de proposer les formules suivantes :

$$A : K_{16}[Cu_3H(Nb_6O_{19})_2, Cu_4H(Nb_6O_{19})_2], 39\,H_2O;$$
$$B : (NH_4)_6Cu(NH_3)_4[Cu_4(Nb_6O_{19})_2], 22\,H_2O;$$
$$C : Cu(NH_3)_4[Cu_5Nb_4O_{16}], 19\,H_2O.$$

Nous avons trouvé pour A la formulation d'un complexe double. En effet l'étude des solutions cuproniobiques ([7]) faite concurremment à celle du solide A, nous a conduits à déterminer deux ions prédominants $Cu_3H(Nb_6O_{19})_2^{9-} = \alpha$ et $Cu_4H(Nb_6O_{19})_2^{7-} = \beta$. Le calcul du rapport Cu/Nb = 0,30 pour A donne une valeur intermédiaire entre 0,25 (3/12) et 0,33 (4/12); celui de Cu/K = 0,44 pour A est compris également entre 0,33 (3/9) et 0,57 (4/7); ceci nous laisse penser que le composé A se forme à partir des deux ions cités précédemment.

DIFFRACTION X. — Si nous comparons les clichés des trois produits isolés A, B, C nous ne constatons aucune ressemblance entre eux (tableau).

X ou Y ou Z		A		B		C	
d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
9,34	m	9,3	m	27,76	tf	14,71	m
8,70	m	8,75	m	9,77	TF	10,39	F
8,04	F	8,03	TF	8,66	F	8,90	F
7,80	m	7,75	f	7,79	F	8,53	F
5,71	m	5,71	f	6,60	m	7,55	m
5,20	m	5,21	f	6,34	f	6,57	tf
3,59	f	3,54	f	6,10	m	6,02	tf
3,29	F	3,29	F	4,91	f	4,99	tf
3,13	m	3,27	m	4,31	f	4,92	tf
3,03	F	3,05	F	4,16	m	4,76	tf
2,85	F	2,83	F	4,12	m	4,13	f
2,74	m	2,73	m	3,98	f	3,40	f
2,68	m	2,67	f	3,63	tf	3,24	tf
2,59	m	2,58	m	3,48	tf	2,89	tf
		2,49	m	3,38	tf	2,58	f

Néanmoins, le diagramme de poudre du complexe A est identique à ceux des trois composés

$$X = K_4[Cu_2Nb_6O_{19}],\ 9\,H_2O,$$

$$Y = K_8[Cu_3(HNb_6O_{19})_2],\ 21\,H_2O,$$

$$Z = K_4[CuH_2Nb_6O_{19}],\ 7\,H_2O$$

isomorphes, isolés par Dartiguenave ([5]). En effet ceux-ci ont les mêmes distances interréticulaires et leurs spectres infrarouges sont pratiquement superposables. Nous pouvons donc affirmer que le composé A est isotype des complexes X, Y, Z. Dartiguenave a conclu que la condensation du niobium était de 6 dans l'ensemble de ces sels, X, Z comportant une entité Nb_6O_{19}, et Y deux.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE. — Entre 400 et 900 cm^{-1}, le spectre de HNb_6O_{19} présente trois bandes à 520, 700 et 850 cm^{-1} ([5]).

Sur le spectre de A, nous observons ces trois bandes mais légèrement décalées comme le sont celles de X, Y, Z. Nous admettons donc la condensation 6 dans le complexe A. Etant donné l'identité des spectres nous pouvons déduire un isomorphisme de masse entre les quatre complexes

$$X = K_4[Cu_2Nb_6O_{19}],\ 9\,H_2O;$$

$$Y = K_8[Cu_3(H_3O)_2(Nb_6O_{19})_2],\ 21\,H_2O;$$

$$Z = K_4[Cu(H_3O)_2Nb_6O_{19}],\ 7\,H_2O;$$

$$A = K_{16}[Cu_7(H_3O)_2(Nb_6O_{19})_4],\ 39\,H_2O.$$

De tels cas d'isomorphisme de masse pour lesquels les composés présentent des analogies de réseau sans analogie de formule ont déjà été rencontrés pour des isopolyniobates de sodium (2) et pour de nombreux sels d'hétéropolyacides (1). Dans tous ces exemples les substitutions portent sur le cation; or celui-ci occupe un faible volume (moins de 1 %) par rapport au volume total ce qui explique que la structure cristalline reste inchangée.

Si l'on considère les cuproniobates X, Y, Z et A, c'est l'anion qui subit les substitutions. L'identité de structure des quatre composés peut alors s'expliquer en supposant que les atomes de Cu^{++} (plus ou moins hydratés) servent de pont entre deux entités Nb_6O_{19} octaédriques. Le passage d'un composé à l'autre pourrait se faire en remplaçant un ou plusieurs ponts de cuivre par une ou plusieurs molécules $H{-}O{-}H$ liées par pont H aux Nb_6O_{19}.

Pour le complexe B, nous retrouvons au-dessous de $900\ cm^{-1}$ les bandes signalées par Muller (2) et correspondant à (Nb_6O_{19}). Nous pointons respectivement à 1 610, 1 400 et $1\,270\ cm^{-1}$ les bandes caractéristiques de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et NH_4^+ (8).

L'examen du spectre infrarouge du composé C prouve, comme l'indique Muller, que le niobium atteint la condensation 4, condensation déjà mise en évidence à l'état solide (2) et en solution par nous-mêmes (9) à un pH supérieur à 14. Les bandes d'absorption de fréquence 1 610, 1 270 et $420\ cm^{-1}$ sont attribuées comme précédemment à l'ion cuivre tétramine.

Sur les spectres des trois composés, l'apparition d'une bande d'absorption relativement importante vers $1\,630\ cm^{-1}$ représentant la vibration δH_2O et d'une bande supplémentaire très large comprise dans le domaine spectral $3\,200\text{-}3\,500\ cm^{-1}$ due à la vibration $\nu(OH)$, traduit l'existence de molécules d'eau dans les composés.

L'isomorphisme des composés A, X, Y et Z rencontré pour la première fois dans le cas de tels complexes est dû à la stabilité particulièrement importante de l'édifice Nb_6O_{19} qui présente la compacité maximale.

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE; MÉTHODE DE PRÉPARATION. — *Composé* A. — En nous basant sur une méthode déjà décrite (5) nous avons versé goutte à goutte une solution d'hexaniobate heptapotassique (M/600) sous forte agitation. Il se produit un précipité vert par addition d'une même quantité d'acétone ajoutée très lentement.

Composé B. — 2 g d'hexaniobate acide d'ammonium « réactif » dissous dans un minimum d'eau décarbonatée sont ajoutés progressivement et sous forte agitation à 2 g de $CuCl_2$, 2 H_2O dissous dans un minimum de solution d'ammoniaque. Il y a formation immédiate d'un précipité bleu.

Composé C. — Après avoir mélangé dans les mêmes conditions que ci-dessus l'hexaniobate de tétraméthylammonium synthétisé au laboratoire [10] et le chlorure cuivrique solubilisé cette fois dans une solution ammoniacale concentrée, nous obtenons aussitôt un précipité bleu vert.

Les précipités ont été filtrés sur verre fritté et lavés à l'acétone puis séchés sur P_2O_5.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

[1] P. Souchay, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969, p. 89.
[2] M. Muller, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 359.
[3] C. M. Flynn Jr et G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 8, (2), 1969, p. 335.
[4] C. M. Flynn Jr, *D. Dissert*, University of Illinois, 1967.
[5] Y. Dartiguenave, *Thèse de doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1967.
[6] A. V. Lapitskii, V. I. Beruzkov et L. G. Vlasov, *Zh. Neorgan. Khim.*, 11, 1966, p. 171.
[7] C. Bockel et B. Spinner, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
[8] K. Nakomoto, *Infrared Spectr. of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2e éd., 1970.
[9] A. Goiffon, R. Granger, C. Bockel et B. Spinner, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 487.
[10] S. Si Larbi et B. Spinner, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1003.

C. B. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences d'Alger;
B. S. :
Laboratoire de Thermodynamique et Énergétique,
Centre Universitaire,
66025 *Perpignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de deux sulfures ternaires de lithium et de phosphore* : $Li_8P_2S_9$ *et* Li_7PS_6. Note (*) de M. **Jean-François Brice**, présentée par M. Paul Laffitte.

Deux espèces nouvelles $Li_8P_2S_9$ et Li_7PS_6 sont préparées par chauffage en tube scellé de différents mélanges de sulfure et phosphures binaires de lithium en présence de soufre et de phosphore. Le cliché de diffraction X effectué sur la poudre de $Li_8P_2S_9$ correspond à la symétrie hexagonale. Li_7PS_6 cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a = 9{,}88_6$ Å.

Une étude antérieure du système Li_3N-Li_2O avait montré l'existence d'oxynitrures correspondant au remplacement partiel azote-oxygène dans la phase Li_3N [1]. L'étude du système Li_3P-Li_2S ne montre pas de remplacements analogues phosphore-soufre dans la phase Li_3P, mais conduit à des réactions plus complexes qui nous ont amené à étudier les composés du système ternaire lithium-phosphore-soufre.

TABLEAU I

N°	Mélange de départ	Mélange final
1	$8/3\ Li_3P + 9\ S$	$Li_8P_2S_9 + 2/3\ P$
2	$8\ LiP + 9\ S$	$Li_8P_2S_9 + 6\ P$
3	$2\ Li_3P + 2\ LiP + 9\ S$	$Li_8P_2S_9 + 2\ P$
4	$3\ Li_2S + 2\ LiP + 6\ S$	$Li_8P_2S_9$
5	$4\ Li_2S + 2\ P + 5\ S$	$Li_8P_2S_9$

1. PRODUITS DE DÉPART. — Li_3P est obtenu par réaction du phosphore rouge sur le lithium métallique en ampoule scellée sous vide, les quantités théoriques étant placées dans un creuset en tantale. Après un premier chauffage progressif jusqu'à 500°C, le produit de réaction est broyé et recuit à 600°C pendant 24 h.

LiP : nous avons préparé LiP par action des vapeurs de phosphore en ampoule scellée sur Li_3P dans un domaine de températures allant de 500 à 800°C.

Li_2S est préparé par action à 400°C du soufre sur le nitrure de lithium suivant la réaction

$$2\,Li_3N+3\,S \rightarrow 3\,Li_2S+N_2 \quad (^2).$$

Cette réaction évite l'emploi de blocs de lithium métal et supprime les difficultés dues à l'agressivité de ce métal.

2. $Li_8P_2S_9$. — $Li_8P_2S_9$ est obtenu suivant différents modes de préparation (tableau I). Le mélange réactionnel, placé dans un creuset en alumine est chauffé en ampoule scellée sous vide. Après avoir maintenu la température à 110-120°C pendant 24 h, celle-ci est montée progressivement à 600°C.

Pour les manipulations 1-2-3, il est nécessaire de condenser le phosphore vapeur excédentaire au sommet de l'ampoule après réaction; celle-ci est donc placée dans un gradient de température 500°C-200°C. Le phosphore distille au point froid. Dans le cas des réactions mettant en jeu soufre et phosphure de lithium, lorsque le rapport atomique Li/S de départ est supérieur à 8/9, l'analyse radiocristallographique révèle à côté de $Li_8P_2S_9$ la présence de sulfure Li_2S.

$Li_8P_2S_9$, poudre de couleur grise, est très sensible à l'humidité atmosphérique, d'où la nécessité de manipuler en boîte à gants. Sa destruction par l'eau est violente et s'accompagne d'un dégagement de sulfure d'hydrogène. Le processus d'hydrolyse totale est le suivant :

$$Li_8P_2S_9 + 10\,H_2O \rightarrow 2\,Li_3PO_4 + 2\,LiOH + 9\,H_2S.$$

La précipitation du phosphate de lithium confirme bien le degré d'oxydation +5 du phosphore. $Li_8P_2S_9$ peut être présenté comme un dérivé de P_4S_{10} : $(Li_2S)_8P_4S_{10}$.

TABLEAU II

Diagramme de diffraction X de $Li_8P_2S_9$

N°	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
1.......	1 0 0	5,255	5,265	29
2.......	0 0 2	3,301	3,300	52
3.......	1 0 2	2,792	2,796	10
4.......	1 1 1	2,762	2,761	100
5.......	1 1 2	2,237	2,236	9
6.......	2 1 0	1,994	1,990	5
7.......	1 1 3	1,782	1,782	25
8.......	3 0 0	1,754	1,755	39
9.......	2 1 2	1,702	1,704	5
10.......	3 0 2	1,549	1,549	25
11.......	2 2 1	1,480	1,481	16
12.......	3 1 0	1,461	1,460	5
13.......	1 1 4	1,451	1,450	10
14.......	2 2 2	1,379	1,380	5
15.......	3 1 2	1,333	1,335	5
16.......	4 0 0	1,316	1,316	5
17.......	2 2 3	1,250	1,250	15
18.......	1 1 5 3 2 0	1,210	1,211 1,208	10
19.......	4 0 3	1,129	1,129	21
20.......	2 2 4	1,118	1,118	4

Le lithium est dosé par spectrophotométrie de flamme. Le phosphore est évalué par la méthode au phosphomolybdate de quinoléine. L'analyse chimique ainsi effectuée donne les résultats suivants, les pourcentages étant exprimés en masse : Li : 13,5 p. cent; P = 15,3 p. cent. La formule $Li_8P_2S_9$ correspond (Li_{th} : 13,67 p. cent; P_{th} : 15,26 p. cent; S_{th} : 71,07 p. cent).

N'ayant jamais obtenu de monocristaux même en faisant subir aux mélanges des traitements thermiques suivis de refroidissements lents, nous avons envisagé une approche de la maille à l'aide des diffractogrammes de poudre.

Le cliché de diffraction X (Montages Seemann-Bohlin ou Debye-Scherrer; Co, K α, étalon interne NaCl) s'indexe dans le système hexagonal. Les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés [3] à partir du diagramme de poudre sont : $a = 6{,}079\,(5)$ Å; $c = 6{,}60\,(1)$ Å; $c/a = 1{,}086$ (tableau II).

Cette indexation satisfait largement au critère de reliabilité de M. de Wolff [4] relatif à l'indexation d'un diagramme de poudre. Ce critère est défini par la relation

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\bar{\varepsilon}N_{20}}, \qquad \text{avec} \quad Q_{20} = \frac{1}{d^2_{obs}}10^4,$$

avec d_{obs}, distance interréticulaire observée pour la vingtième raie visible sur le cliché de poudre; $\bar{\varepsilon}$, valeur moyenne de la différence

$$\left|10^4\left(\frac{1}{d^2_{calc}} - \frac{1}{d^2_{obs}}\right)\right|$$

observée sur chacune des vingt premières raies visibles du cliché; N_{20}, nombre de familles des plans donnés par le calcul dont les distances interréticulaires sont supérieures à celle observée pour la vingtième raie.

Selon l'auteur, l'indexation peut être considérée comme correcte lorsque $M_{20} > 10$. La valeur calculée pour $Li_8P_2S_9$ est satisfaisante puisque

$$M_{20} = \frac{8944}{2.4{,}2.51} \sim 21.$$

En partant de cette hypothèse de maille ($V = 211{,}2$ Å^3), la masse volumique mesurée $\rho = 2{,}09 \pm 0{,}05$ g.cm^{-3} indique pour le nombre Z de motifs par maille la valeur 2/3 ($\rho_{calc} = 2{,}13$ g.cm^{-3}). Pour obtenir Z entier, deux possibilités peuvent être envisagées :

TABLEAU III

Diagramme de diffraction X de Li_7PS_6

N°	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
1	1 1 1	5,70	5,708	47
2	2 0 0	4,935	4,943	24
3	2 2 0	3,494	3,495	86
4	3 1 1	2,978	2,981	100
5	2 2 2	2,854	2,854	88
6	4 0 0	2,471	2,471	6
7	3 3 1	2,265	2,268	13
8	4 2 0	2,208	2,211	4
9	4 2 2	2,018	2,018	54
10	{5 1 1 / 3 3 3}	1,903	1,903	50
11	4 4 0	1,749	1,748	58
12	5 3 1	1,672	1,671	16
13	6 0 0	1,647	1,648	9
14	6 2 0	1,564	1,563	16
15	5 3 3	1,508	1,508	11
16	6 2 2	1,490	1,490	20
17	{7 1 1 / 5 5 1}	1,385	1,384	9
18	6 4 0	1,372	1,371	8

— la maille ne contient que les 2/3 de $Li_8P_2S_9$ soit $Li_{16/3}P_{4/3}S_6$ ($Z = 1$) avec une répartition statistique des atomes de lithium et de phosphore dans la maille. Cette hypothèse ne peut être retenue car elle ne correspond pas à un nombre entier de cations dans la maille;

— la maille réelle est une maille multiple plus volumineuse. Bien que l'on n'observe pas sur les clichés de diffraction X la présence de raies de surstructure, cette hypothèse est la plus vraisemblable. En effet, compte tenu des facteurs de diffusion des trois éléments et du nombre réduit des atomes de phosphore par unité formulaire (2/19) l'étude par diffraction X ne peut donner d'information sur l'empilement des atomes de lithium et de phosphore.

La diffraction X met seulement en évidence l'empilement des six atomes de soufre ($9 \times 2/3$) présents dans la petite maille. Seule une étude par diffraction des neutrons pourrait permettre de déterminer rigoureusement les paramètres de la maille multiple caractéristique du composé $Li_8P_2S_9$.

3. Li_7PS_6. — Toutes les manipulations effectuées en présence d'un excès de phosphore (systèmes Li_3P-S et LiP-S) ne conduisent qu'à la phase riche en phosphore $Li_8P_2S_9$ (rapport atomique Li/P = 4). Une étude dans d'autres conditions a permis la mise en évidence d'un composé moins riche en phosphore de formule Li_7PS_6 (rapport atomique Li/P = 7).

Les deux principaux modes de préparation résultent de l'action de Li_2S sur LiP ou P en présence de soufre dans les conditions réactionnelles suivantes :

$$3\,Li_2S + LiP + 3\,S \rightarrow Li_7PS_6,$$

$$3{,}5\,Li_2S + P + 2{,}5\,S \rightarrow Li_7PS_6.$$

Un premier chauffage avec montée progressive de la température de 100 à 600°C suivi d'un recuit de 24 h à 600°C permet d'obtenir la phase Li_7PS_6 pure. Li_7P_6S peut être aussi obtenu par réaction de Li_2S sur le composé $Li_8P_2S_9$:

$$Li_8P_2S_9 + 3\,Li_2S \xrightarrow{600^\circ C} 2\,Li_7PS_6.$$

Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'effectuer deux recuits à 600°C pour obtenir la phase pure.

Li_7PS_6 est une poudre noire qui s'hydrolyse rapidement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

L'analyse chimique du lithium et du phosphore donne les résultats suivants : Li = 17,7 p. cent; P = 11,2 p. cent. On a donc attribué au composé la formule Li_7PS_6 (Li_{th} : 17,86 p. cent; P_{th} : 11,39 p. cent; S_{th} : 70,75 p. cent).

L'analyse radiocristallographique montre que Li_7PS_6 cristallise dans la symétrie cubique faces centrées avec un paramètre $a = 9{,}88_6$ Å (tableau III).

La densité mesurée $\rho = 1{,}83 \pm 0{,}05\ g.cm^{-3}$ correspond à 4 motifs par maille ($\rho_{calc} = 1{,}87\ g.cm^{-3}$).

(*) Séance du 27 septembre 1976.

(1) J.-F. Brice, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, 1973, n° C.N.R.S. AO 9026.

(2) R. Gerardin et J.-F. Brice, *Journées d'Étude sur les nitrures II*, 15-16 avril 1975, Limoges.

(3) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de programmes cristallographiques*, 1, Publication interne au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy (1971).

(4) P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 108.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et caractérisation de la famille cristallochimique* $A_2[(VO)_2C_2O_4(HBO_4)_2]\,5\,H_2O$ où A = NH_4, K, Rb, Cs et B = P^V, As^V. *Application à la préparation du catalyseur* $VOPO_4$. Note (*) de M[lle] **Sylviane Pulvin**, MM. **Michel Ronis** et **Pierre Courtine**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les synthèses de huit phases appartenant à une nouvelle famille cristallochimique de formule générale $A_2[(V^{IV}O)_2C_2O_4(HBO_4)_2]\,5\,H_2O$ où A = NH_4, K, Rb, Cs et B = P^V, As^V ont été réalisées. L'étude par spectroscopie infrarouge et ultraviolette montre que ces composés sont constitués de cations A^+ et d'entités anioniques $[(V^{IV}O)_2C_2O_4(HBO_4)_2]^{2-}$ ces dernières formées de groupement vanadyle, oxalate bidentate et orthophosphate. La pyrolyse de

$$(NH_4)_2[(VO)_2C_2O_4(HPO_4)_2]\,5\,H_2O$$

conduit aux phosphates $VOPO_4$ ou $(VO)_2P_2O_7$, catalyseurs d'oxydation ménagée des hydrocarbures.

L'influence des conditions de préparation sur les propriétés des catalyseurs est bien connue, et a suscité de multiples études ([1]). Lors des fabrications industrielles, il peut en résulter des variations aléatoires des performances. L'une des solutions possibles à cette non reproductibilité est la mise au point d'un protocole de préparation du catalyseur permettant de contrôler le maximum de paramètres; c'est ce que nous avons tenté de faire sur un exemple. La méthode choisie comporte deux étapes :

1° la préparation contrôlée d'une phase solide définie, précurseur des catalyseurs, et sa caractérisation physicochimique;

2° la pyrolyse de ce composé dans des conditions de temps, de température et d'atmosphère déterminées, conduisant à un solide de propriétés structurales, texturales et catalytiques convenables.

Le cas traité est celui des phosphates d'oxovanadium (IV) et (V), $(VO)_2P_2O_7$ et $VOPO_4$. Ces catalyseurs, actifs et sélectifs vis-à-vis de l'oxydation des butènes en anhydride maléique [([2]) à ([6])], fonctionnent massiquement selon l'équilibre redox

$$4\,V^VOPO_4 \overset{(1)}{\rightleftharpoons} 2(V^{IV}O)_2P_2O_7+O_2.$$

La réaction (1) correspond à la formation de plans de cisaillement.

La nucléation de ceux-ci serait favorisée par l'existence de défauts de réseau, comme l'existence de microdomaines « V^{IV} » [([5]), ([6])].

L'ensemble des considérations précédentes nous a conduit à réaliser la synthèse d'un précurseur, dont nous montrerons qu'il s'agit d'une phase solide représentable par la formule

$$(NH_4)_2[(VO)_2C_2O_4(HPO_4)_2]\,5\,H_2O.$$

Nous la désignerons dans la suite du texte par « C ».

L'étude physicochimique de ce phosphate, et celle de composés isotypes fait l'objet de la présente Note. Les propriétés des catalyseurs obtenus par pyrolyse seront décrites dans une publication ultérieure.

Le mode de préparation utilisé est le suivant :

On prépare une solution d'oxalate d'oxovanadium (IV) en ajoutant 0,75 mole d'acide oxalique à une suspension de 0,25 mole d'anhydride vanadique V_2O_5 dans l'eau, chauffée à environ 80°C. Après addition

de 0,5 mole d'acide phosphorique et 0,5 mole d'ammoniaque, on obtient 1 l d'une solution qui, portée à 80°C, délivre au bout de quelques heures un précipité vert, cristallisé.

L'analyse chimique de ce solide conduit aux résultats suivants :

Calculé (formule « C »), C 4,4; N 5,2; V^{IV} 18,9; P 11,5; trouvé %, C 4,6; N 5,2; V^{IV} 19,1; P 11,3.

En remplaçant lors de la précipitation, l'ammoniaque par des solutions de KOH, RbOH ou CsOH, ou l'acide phosphorique par de l'acide arsénique, on substitue le cation $(NH_4)^+$ par K^+, Rb^+ ou Cs^+, et les anions hydrogénophosphates par des hydrogénoarséniates. La comparaison des spectres de poudre X de ces divers solides suggère l'existence d'une famille de composés isotypes de formule générale

$$(A)_2[(VO)_2C_2O_4(HBO_4)_2]5H_2O$$

où A = (NH_4), K, Rb ou Cs, et B = P ou As.

Le tableau ci-joint donne les premières distances réticulaires de la phase C.

TABLEAU

Distances réticulaires du composé C

d (Å)	*i*	*d* (Å)	*i*	*d* (Å)	*i*
8,76	m	3,964	m	2,902	tF
7,47	ttF	3,725	ttf	2,858	mF
6,294	F	3,693	F	2,806	ttf
5,718	mF	3,516	ttf	2,731	ttf
5,464	mf	3,483	tF	2,634	tf
5,200	f	3,209	ttF	2,606	mF
4,351	m	3,144	tf	2,595	mF
4,116	ttf	2,947	tF	2,531	mF

Les dimensions (quelques microns) des cristaux préparés interdisent la recherche sur monocristal du groupe d'espace, et l'indexation du diagramme de poudre. Par contre, l'analyse des spectres infrarouges et des spectres électroniques renforce considérablement l'hypothèse de l'isotypie entre les diverses phases, et fournit quelques renseignements sur leur structure.

Les spectres électroniques, obtenus par réflexion diffuse possèdent les trois bandes I, II et III de champ cristallin caractéristiques du groupement vanadyle $(VO)^{2+}$, indexées généralement dans la symétrie C_{4v} [(7), (8)].

Les maximums des bandes II (15 150 cm^{-1}) et III (30 100 cm^{-1}) restent fixes lors des diverses substitutions. Par contre des variations importantes sont observées pour la bande I (de 11 750 à 10 700 cm^{-1}), seule intense et orbitalement permise. Cette transition électronique concerne en effet les orbitales π de symétrie e; la distribution de charge des liaisons correspondantes (orbitales 2 p de l'oxygène et 3 d du vanadium) est beaucoup plus sensible aux effets d'interaction électronique des substituants.

Les diverses bandes du spectre d'absorption infrarouge, enregistré entre 2 000 et 200 cm^{-1}, sont attribuables aux vibrations des groupes (OH), (PO_4), (VO), (C_2O_4) et (lorsque le cation A est l'ammonium) (NH_4). L'influence de la symétrie du groupement sur le nombre et la position des bandes dues aux oxalates a été discutée récemment par Guerchais et coll. [(9), (10)] : entre 4 000 et 400 cm^{-1} sont notés cinq ou huit pics selon que le groupe (C_2O_4) est tétradentate, D_{2h}, ou bidentate, C_{2v}. Les spectres des huit phases étudiées dans le présent travail sont tous caractéristiques d'un coordinat (C_2O_4) intervenant sous sa forme bidentate.

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus suggère que ces divers composés sont formés de cations A^+ et d'anions $[(VO)_2C_2O_4(HBO_4)]^{2-}$. Pour ce dernier on peut proposer un motif constitué d'octaèdres $(VO)_6$ reliés entre eux par des tétraèdres (BO_4). Deux oxygènes d'un groupe oxalate seraient partagés avec un tétraèdre.

L'étude par µATG et µATD de l'évolution thermique de la phase C est en cours. Les premiers résultats montrent que, en montée linéaire de température, les pertes de poids, auxquelles correspondent des massifs endothermiques, sont attribuables au départ de l'eau entre 25 et 130°C, puis de l'ammoniac et du groupement oxalate de 190 à 500°C. A $P_{O2} = 1$ atm la décomposition conduit au phosphate $VOPO_4$ [([11]), ([12])]. Sous $P_{O2} = 10^{-4}$ atm (en courant d'azote) il y a formation du pyrophosphate $(VO)_2P_2O_7$ ([5]). Ce dernier résultat est à rapprocher de ceux obtenus au cours de l'étude thermodynamique de l'équilibre univariant entre $VOPO_4$ et $(VO)_2P_2O_7$, effectuée par l'un de nous ([6]), par la méthode du contrôle direct, entre 735 et 675°C, qui conduisait à des résultats analogues.

(*) Séance du 27 septembre 1976.
(1) B. Delmon, P. A. Jacobs et G. Poncelet, *Preparation of Catalysts*, Elsevier, New York, 1976.
(2) M. Ai, K. Harada et S. Suzuki, *Koggyo Kag. Zasshi*, 73, 1970, p. 524.
(3) M. Ai, T. Niikuni et S. Suzuki, *Koggyo Kag. Zasshi*, 73, 1970, p. 165.
(4) M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 3490.
(5) E. Bordes, *Thèse*, Paris, 1973.
(6) E. Bordes et P. Courtine (à paraître).
(7) C. J. Ballhausen et H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, n° 1, 1962, p. 111.
(8) J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 1965, p. 153.
(9) F. Le Floch, J. Sala-Pala et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 120.
(10) A. J. Edwards, D. R. Slim, J. Sala-Pala et J. E. Guerchais, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 2015.
(11) E. Bordes, P. Courtine et G. Pannetier, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 105.
(12) R. Gopal et C. Calvo, *J. Sol. State Chem.*, 5, n° 3, 1972, p. 432.

Division Génie catalytique,
Université de Technologie,
B.P. n° 233,
60206 *Compiègne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'aniline avec l'acide benzoylacrylique.* Note (*) de MM. **Robert C. Moreau** et **Philippe Loiseau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'amino-acide obtenu par condensation entre l'aniline et l'acide benzoylacrylique est l'acide oxo-4 phényl-4 phénylamino-2 butyrique.

J. Bougault et P. Chabrier [1] ont montré en 1948 que les amines primaires aliphatiques se condensent facilement avec l'acide benzoylacrylique pour conduire à des β-amino-acides

$$C_6H_5-CO-CH=CH-COOH+R-NH_2 \rightarrow C_6H_5-CO-\underset{\substack{|\\ NHR}}{CH}-CH_2-COOH \qquad (I)$$

L'un de nous [2] a étudié l'action de dérivés aminés aromatiques (acide *p*-amino benzoïque et ses esters) et avait estimé que les produits de condensation sont des β-amino-acides :

$$C_6H_5-CO-CH=CH-COOH + NH_2-C_6H_4-(COOH \text{ ou } COOR) \longrightarrow C_6H_5-CO-\underset{\substack{|\\ NH-C_6H_4-(COOH \text{ ou } COOR)}}{CH}-CH_2-COOH \qquad (II)$$

Or, les travaux de M. Fraser et R. Raphael [3], de N. Cromwell et K. Cook [5], ont précisé que l'ammoniac et les amines aliphatiques réagissent avec l'acide benzoylacrylique en conduisant à des α-amino-acides

$$C_6H_5-CO-CH=CH-COOH+R_1R_2NH \rightarrow C_6H_5-CO-CH_2-\underset{\substack{|\\ NR_1R_2}}{CH}-COOH \qquad (III)$$

Ce résultat cadre mieux que le précédent avec la théorie *a priori*, les effets attracteurs des groupes cétonique et benzénique devaient l'emporter sur l'effet attracteur du groupe carboxylique, et la liaison éthylénique de l'acide benzoylacrylique devrait donc subir l'attaque d'une amine au niveau du carbone α :

$$C_6H_5 \leftarrow \underset{\substack{\| \\ O}}{C}-\overset{\delta-}{CH}=\overset{\delta+}{CH}-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-OH \qquad \uparrow \; H-\ddot{N}R_1R_2$$

L'objet de la présente Note est de préciser si une amine aromatique conduit aussi à un α-amino-acide par condensation avec l'acide benzoylacrylique.

A. Action de l'aniline sur l'acide benzoylacrylique. — Une solution benzénique d'acide benzoylacrylique est ajoutée à de l'aniline, en proportions équimoléculaires. Après 24 h de contact, l'amino-acide cristallise. Il est essoré et lavé par de l'éther. Le rendement est de 91 % théorique.

Le produit obtenu fond à 138-139°, ce qui est conforme aux résultats de Bougault ([4]). Spectre infrarouge (KBr) : ν C=O : 1 710 et 1 695 cm^{-1}; bandes γ C−H : 780, 770, 750 et 690 cm^{-1}. Spectre de résonance magnétique (DMSO deutérié; 60 MHz) : couplage $-CH_2-CH-$ à $3,5.10^{-6}$ (d, J = 6 Hz) et à $4,5.10^{-6}$ (t, J = 6 Hz), qui ne permet pas de conclure quant à la structure d'un α ou d'un β-amino-acide. Pour $C_{16}H_{15}NO_3$, calculé %, C 71,36; H 5,61; N 5,20; trouvé %, C 71,50; H 5,49; N 5,36.

B. Identification de l'amino-acide. — Deux structures sont possibles :

$$C_6H_5-CO-CH_2-\underset{\displaystyle NH-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad (IV) \qquad C_6H_5-CO-\underset{\displaystyle NH-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH \quad (V)$$

L'amino-acide est traité en solution dans le dioxanne par $LiAlH_4$ ([5]). Le produit obtenu, qui peut présenter la structure VI ou VIII, est ensuite oxydé, en solution dans un mélange eau-dioxanne, par trois équivalents d'acide periodique, à 10°, pendant 1 h :

$$(IV) \rightarrow C_6H_5-CHOH-CH_2-\underset{\displaystyle NH-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH \;(VI) \rightarrow C_6H_5-CHOH-CH_2-CH=O \;(VII) + C_6H_5-NH_2+CH_2O$$

$$(V) \rightarrow C_6H_5-CHOH-\underset{\displaystyle NH-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \;(VIII) \rightarrow C_6H_5-CH=O+C_6H_5-NH_2 + O=CH-CH_2-CH_2OH$$

L'aldéhyde formé au cours de cette réaction n'est pas le benzaldéhyde, mais l'hydroxy-3 phényl-3 propionaldéhyde (VII). Spectre infrarouge (lames) : ν O−H : 3 460 cm^{-1}; ν C−H aldéhydique : 2 850 cm^{-1}; ν C=O : 1 695 cm^{-1}; bandes γ C−H : 760 et 700 cm^{-1}. Toutefois, la trop grande instabilité ne nous a pas permis d'obtenir une analyse centésimale satisfaisante. Néanmoins, nous avons pu comparer le spectre précédent avec celui du produit résultant de la réduction ménagée de l'α-cyano acétophénone par $LiAlH_4$, fournissant aussi VII. Les deux spectres sont identiques.

Nous avons tenté également la transformation de l'amino-acide en une quinoléïne par cyclisation selon la technique classique de Skraup, confirmation de la structure IV.

$$C_6H_5-NH-CH(COOH)-CH_2-CO-C_6H_5 \longrightarrow \text{(IX)}$$

A 26,9 g d'amino-acide (0,10 mole) sont ajoutés 80 ml d'acide sulfurique concentré et 10 g de nitrobenzène. Le mélange est chauffé 12 h à 60°, puis est versé sur de la glace. Le solide formé est dissous par une solution

de soude diluée et la solution est lavée par de l'éther. Puis, la phase aqueuse est soumise à un entraînement par la vapeur d'eau. Après acidification vers pH 4-5, le mélange résiduel est extrait par du dichlorométhane. Le résidu d'évaporation cristallise dans l'éther. Le rendement brut est de 25 % théorique.

Après purification, le produit obtenu fond à 170-173°. Spectre infrarouge (KBr) : ν O–H entre 3 500-3 300 cm^{-1}; ν C=O : 1 680 cm^{-1}; bandes γ C–H : 820, 795, 770 et 700 cm^{-1}. Spectre de résonance magnétique (DMSO deutérié) : massif correspondant aux protons aromatiques entre 7,0 et $8,3.10^{-6}$; un proton échangeable. Pour $C_{16}H_{11}NO_2$, calculé %, C 77,09; H 4,45; N 5,62; trouvé %, C 77,03; H 4,38; N 5,68.

Pour confirmer la formation d'acide phényl-4 quinoléïne carboxylique-2 (IX), ce produit a été préparé par synthèse : bromation de la phényl-4 quinaldine suivie d'une hydrolyse sulfurique [([6]), ([7]), ([8])]. Le produit final obtenu par cette méthode est identique à celui isolé précédemment.

C. Conclusion. – L'action de l'aniline sur l'acide benzoylacrylique conduit à un α-amino-acide : l'acide oxo-4 phényl-4 phénylamino-2 butyrique. Il y a donc lieu de corriger les structures proposées dans nos précédents travaux ([2]).

(*) Séance du 4 octobre 1976.

([1]) J. Bougault et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1378 et 230, 1950, p. 212.
([2]) R. Moreau et G. Dumant, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2383.
([3]) M. Fraser et R. Raphael, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2245.
([4]) J. Bougault, *Ann. Chim. Phys.*, 15, 1908, p. 509.
([5]) N. Cromwell, P. Greger et K. Cook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4412.
([6]) C. Beyer, *Chem. Ber.*, 20, 1887, p. 1770.
([7]) C. Hammick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1, 1923, p. 2883.
([8]) K. Campbell et J. Kervin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1841.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzodiazépine*-2.3 *one*-4 : *synthèse de la benzyl*-1 *méthyl*-3 *dihydro*-3.5 (4*H*) *benzodiazépine*-2.3 *one*-4. Note (*) de M. **Michel Flammang**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la bromométhyl-1 méthyl-3 dihydro-3.5 (4 H) benzodiazépine-2.3 one-4 conduit à une nouvelle benzodiazépinone : la benzyl-1 méthyl-3 dihydro-3.5 (4 H) benzodiazépine-2.3 one-4.

Dans des publications précédentes [(1), (2)] il avait été montré que la condensation dans le *n*-butanol au reflux entre un acide δ-cétonique de type **1** et la méthylhydrazine conduisait à la benzodiazépinone correspondante **2**.

$H_2N{-}NHCH_3$, $-2H_2O$: **1** → **2** (a : $R = CH_3$; b : $R = Ar$)

L'extension de cette méthode à la préparation de la benzodiazépinone **2** où R serait un groupement benzyle n'a pas été réalisable. La raison de cet échec réside dans l'impossibilité de préparer l'indène **5** qui, par oxydation sulfochromique (3), conduirait à l'acide δ-cétonique nécessaire **1** ($R = \Phi{-}CH_2{-}$).

3 → 1) $\Phi{-}CH_2MgBr$ 2) H_2O/H^+ → **4** ($\Phi{-}H_2C$, OH) → **5** ($CH_2{-}\Phi$) (non obtenu) ; → **6** ($=CH{-}\Phi$)

En effet, l'action du bromure de benzylmagnésium sur l'indanone **3** permet d'obtenir l'indanol **4** dont la déshydratation en présence d'acide oxalique (2) conduit exclusivement au benzylidène-1 indane **6**. L'oxydation sulfochromique de ce dernier aboutit à la formation d'indanone de départ **3** et d'acide benzoïque.

Pour remédier à cet inconvénient, il nous a paru nécessaire d'envisager une voie indirecte pour obtenir la benzodiazépinone souhaitée.

Dans le cadre de l'étude de la réactivité chimique des benzodiazépinones **2** nous avions pu observer d'une part qu'elles étaient insensibles à l'attaque d'organométalliques de type magnésien ou lithien et que, d'autre part, seules les benzodiazépinones **2**, où R est un groupement méthyle, réagissaient en présence d'agents bromants tels que le N-bromo-succimide en présence d'oxyde de perbenzoyle ou le perbromure de phényltriméthyl-ammonium. Ces deux propriétés nous permettent de décrire la synthèse d'une benzylbenzodiazépinone. Cette préparation se fait en deux étapes; d'abord bromation de la benzodiazépinone **2** *a*, puis action du bromure de phénylmagnésium.

L'action du N-bromosuccimide (NBS) ou du perbromure de phényltriméthyl-ammonium (PTT) sur la benzodiazépinone **2** *a* conduit au composé monobromé **7** avec un rendement de 15 % (NBS) ou de 40 % (PTT). Le produit **7** n'est jamais accompagné de dérivé dibromé et cela même lors d'essais réalisés en présence d'un large excès d'agent bromant.

La benzodiazépinone bromée **7** est purifiée par chromatographie sur plaque préparative de silice (éluant : hexane-acétate d'éthyle, 7 : 3) et présente les constantes suivantes : F = 148°C. Les résultats d'analyse centésimale sont en accord avec la formule $C_{11}H_{11}BrN_2O$, calculé %, C 49,06; H 4,12; N 10,48; trouvé %, C 49,0; H 4,0; N 10,5.

2*a* —NBS/(Φ—CO₂)₂ ou PTT→ **7** (Br—CH₂; O; N—CH₃) —1) Φ—MgBr 2) H₂O/H⁺→ **8** (Φ—CH₂; O; N—CH₃)

Le spectre infrarouge ($CHCl_3$) présente deux bandes caractéristiques : 1 660 cm^{-1} (carbonyle d'amide) et 1 620 cm^{-1} $\left(\rangle C=N-\right)$.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) montre, outre les 4 H aromatiques, trois singulets : $\delta = 3{,}3.10^{-6}$ $\left(3\ H, \rangle N-CH_3\right)$; $\delta = 3{,}45.10^{-6}$ ($2\ H, -CH_2-$) et $\delta = 4{,}6.10^{-6}$ ($2\ H, -CH_2-Br$).

L'action dans l'éther du bromure de phénylmagnésium sur le dérivé **7** conduit à la benzylbenzodiazépinone **8**.

La benzyl-1 méthyl-3 dihydro-3.5 (4 H) benzodiazépine-2.3 one-4 **8** non encore décrite jusqu'à présent est obtenue avec un rendement de 60 %. Ce composé, après recristallisation dans l'éthanol, présente les constantes suivantes : F = 139°C. Les résultats de l'analyse centésimale sont en accord avec la formule $C_{17}H_{16}N_2O$, calculé %, C 77,25; H 6,10; N 10,60; trouvé %, C 77,15; H 6,0; N 10,50.

Le spectre infrarouge ($CHCl_3$) possède deux bandes caractéristiques, l'une située à 1 660 cm^{-1} (carbonyle d'amide) et une autre, d'intensité plus faible, à 1 620 cm^{-1} $\left(\rangle C=N-\right)$.

En ultraviolet (C_2H_5OH), le composé **8** présente une absorption maximale à 240 mm (log ε = 4,92).

Enfin le spectre de RMN ($CDCl_3$) permet d'observer, outre les massifs centrés à $7{,}5.10^{-6}$ et correspondant aux 9 H aromatiques, la présence de trois singulets :

$$\delta = 3{,}42.10^{-6}\left(3\ \mathrm{H},\ \rangle\mathrm{N-CH_3}\right); \qquad \delta = 3{,}55.10^{-6}\ (2\ \mathrm{H},\ -\mathrm{CH_2}-)$$

et

$$\delta = 4{,}2.10^{-6}\ (2\ \mathrm{H},\ -\mathrm{CH_2-C{=}N}-).$$

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) C. G. Wermuth et M. Flammang, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4293.
(2) M. Flammang et C. G. Wermuth, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 1976, p. 83.
(3) H. Renson et L. Christiaens, *Bull. Soc. chim. Belges*, 71, 1962, p. 379.
(4) J. O. Halford et P. Weissmann, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 30.

Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques,
3, *rue de l'Argonne,*
67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dihydroactinidiolide et* cis-*tétrahydroactinidiolide. Étude de modifications dans la synthèse totale de ces composés.* Note (*) de MM. **Bernard Goyau** et **Francis Rouessac**, présentée par M. Henri Normant.

Le dihydroactinidiolide et le *cis*-tétrahydroactinidiolide font l'objet de deux synthèses réalisées à l'échelle préparative au départ de la triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone. Les séquences suivies, de réalisation rapide, permettent d'améliorer l'accès à ces composés.

Parmi les quelques terpénoïdes connus, à onze atomes de carbone, ayant le squelette du triméthyl-4, 4, 7 *a* benzofuranne, le dihydroactinidiolide **1** et le *cis*-tétrahydroactinidiolide **2** ont reçu une attention particulière, comme en témoignent les nombreux travaux qui s'y rapportent.

1 2

Ces deux composés, mis en évidence dans de nombreux produits d'origine végétale ([1]), peuvent être préparés soit par des réactions d'oxydation dégradative ([2]), soit par des synthèses totales [([3]), ([4])].

Les propriétés organoleptiques de **1** offrant un intérêt potentiel en chimie appliquée ([5]), nous décrirons dans cette Note des modifications importantes apportées à certaines séquences en partie décrites lors des synthèses totales de **1** et **2** sous forme de racémiques.

Nous avons développé une synthèse de **1**, à rendement global élevé, au départ de la triméthyl-2, 2, 6 cyclohexanone (**3**), en adaptant les travaux de C. L. Stevens ([6]) pour la préparation de **5** et de W. C. Bailey ([4 a]) pour la cyclisation intramoléculaire de l'acétoxycétone **6** en milieu alcalin.

3 $\xrightarrow[90\%]{Cl_2/AcOH}$ 4 $\xrightarrow[83\%]{CH_3ONa/CH_3OH}$ 5 $\xrightarrow{RCH_2COOH}$ 6

R		Rdt.
H	6 *a*	92
COOH	6 *b*	85
COOEt	6 *c*	90

Le passage direct de **5** à **6** est obtenu par ébullition, au sein d'un solvant (C_6H_6 pour **6** *a* et **6** *c* et THF pour **6** *b*) en présence d'acide RCH_2COOH (1 équivalent).

Le traitement de **6** *a* par une base forte (*cf.* tableau) permet l'accès à **1** par l'intermédiaire de la β-hydroxylactone **7**.

Les caractéristiques spectrales de **7** sont identiques à celles de l'aeginetolide, produit naturel pour lequel les auteurs avancent la structure *cis*-lactonique [([4 b]), ([7])]. La déshy-

dratation de **7** est obtenue par traitement du produit brut de cyclisation avec un mélange $SOCl_2/C_5H_5N$ à 25° (15 h, Rdt 95 %).

En bref, il est possible de transformer **3** en **1** avec un rendement global de 58 % par utilisation conjuguée de l'acide acétique pour réaliser le passage direct de **5** à **6** *a* et du LDA comme agent de cyclisation, et de 41 % avec la combinaison NaH/DMSO, au lieu des 8 % calculés à partir des références ([6]) et ([4 a]).

Tableau

Base	Solvant	Temp. (°C)	Durée (h)	Rdt (%)	Rapport 7 : 1
LDA............	Et_2O	– 78	3	87	> 50
NaH.............	DMSO	80	24	62	1 : 1
t-BuOK..........	A, CH_3	25	48	20	1 : 1

Les caractéristiques de **1** sont en accord avec les données publiées [([2 b]), ([8])].

Le comportement en milieu alcalin de **6** *b* et **6** *c* obtenus par deux réactions semblables à paɪtir des acides RCH_2COOH adéquats, a également été examiné. **6** *b*, dans les conditions de la réaction de Knoevenagel-Doebner (2 h à reflux dans C_5H_5N) conduit à **7**+**6** *a* (Rdt 60 %, rapport **7** : **6** *a* = 1 : 8). **6** *c* traité avec *t*-BuOK dans les conditions indiquées pour **6** *a* (*cf.* tableau) fournit **8**, qui par traitement subséquent avec de la soude 10 % donne **1**.

Nous avons également réalisé une synthèse stéréospécifique du *cis*-tétrahydroactinidiolide **2** par déshydratation/cyclisation, au moyen de l'acide formique au reflux (12 h), du β-hydroxyacide **9**. Ce dernier est issu de **3** par réaction de Reformatsky dans le toluène (Rdt 72 %), puis saponification par la soude 10 % (30°, 15 h) de l'hydroxyester intermédiaire (Rdt 82 %).

La présence du seul isomère *cis*-**2** peut s'expliquer soit par un mécanisme faisant appel à l'intermédiaire représenté **9** ([9]), soit par la nature équilibrante du réactif (HCOOH), l'isomère *cis* étant thermodynamiquement plus stable que l'isomère *trans* ([4 c]). Cette dernière séquence permet de préparer **2** en trois étapes au départ de **3** avec un rendement de 56 % ([10]).

(*) Séance du 13 septembre 1976.

([1]) *cf. inter alia*, B. R. von Vartburg et H. R. Wolf, *Helv. Chim. Acta*, 57, 1974, p. 916 et références citées.

([2]) *cf. inter alia* (*a*) S. Isoe, S. Be Hyeon et T. Sakan, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 279; (*b*) M. Mousseron-Canet, J. Cl. Mani et J. P. Dalle, *Bull. Soc. Chim*, 1967, p. 608.

([3]) T. Sakan, S. Isoe et S. Be Hyeon, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 608.

([4]) (*a*) W. C. Bailey, A. K. Bose, R. M. Ikeda, R. H. Newman, H. V. Secor et C. Varsel, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2819; (*b*) E. Demole et P. Enggist, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1968, p. 481; (*c*) S. Torii, K. Unsyama et M. Kuyama, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1513.

([5]) T. Goto, T. Sotoyama et T. Kaivaranga, *Brev. Jap.* 72-45520, *Chem. Abstr.*, 80, 1974, n° 24981.

([6]) C. L. Stevens et A. J. Weinheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4072.

([7]) (*a*) S. S. Dighe et A. B. Kulkarni, *Ind. J. Chem.*, 12, 1974, p. 413; (*b*) A. B. Kulkarni et S. S. Dighe, *I.U.P.A.C. Congr.*, Ottawa, 1974.

([8]) (*a*) T. Sakan, S. Isoe et S. Be Hyeon, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1623. (*b*) W. N. Einhoff, *Anal. Chem.*, 47, 1975, p. 579 (A).

([9]) Pour une stéréospécificité comparable, *voir* la référence ([4 b]).

([10]) Caractéristiques de 2 en accord avec M. Ribi et C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1732.

Laboratoire de Synthèse organique,
E.R.A. n° 394 au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences,
Route de Laval,
72017 *Le Mans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche d'une isomérisation d'ions nitrilium dans la réaction de Ritter sur le cyclopropylcarbinol et le cyclobutanol.* Note (*) de Mme **Éliane Laurent**, MM. **Pierre Mison** et **Marc Thomalla**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de Ritter est étudiée sur le cyclopropylcarbinol et le cyclobutanol. Aucune isomérisation des ions cyclopropylcarbinylacétonitrilium en ions cyclobutylacétonitrilium n'a pu être observée. La comparaison avec les réactions dans lesquelles cette isomérisation se produit met en évidence le rôle important du contre-ion sur la *cinétique* de ce processus.

Une isomérisation d'ions acétonitrilium a été mise en évidence d'une part lors de l'oxydation anodique des iodures de cyclopropylcarbinyle et de cyclobutyle, d'autre part lors de l'action de I^+ sur ces mêmes substrats, ces deux réactions étant effectuées

(*) Les substrats cyclopropylcarbinyle et cyclobutyle conduisent, soit à des cations non classiques communs, soit à des ions classiques en équilibre rapide.

Schéma I [d'après la référence (1)].

dans l'acétonitrile en présence d'anions perchlorate (1). Ces iodures conduisent dans un premier temps à des mélanges d'ions cyclopropylcarbinyle et cyclobutyle acétonitriliums (dans des proportions reflétant la stabilité des cations correspondants). Les ions cyclopropylcarbinylacétonitrilium s'isomérisent, par l'intermédiaire des cations correspondants, en ions cyclobutylacétonitrilium thermodynamiquement plus stables (schéma I). La réaction inverse n'est pas observée, ce qui entraîne un accroissement des dérivés cyclobutyle en fonction du temps (1).

Une telle isomérisation d'ions nitrilium avait déjà été invoquée pour expliquer les résultats de la réaction de Ritter sur l'adamantyl-1 carbinol et sur l'homoadamantanol-3, à savoir : isomérisation de l'ion homoadamantyl-3 acétonitrilium en adamantyl-1 carbinylacétonitrilium (2). Elle apparaît cependant moins rapide que dans les deux réactions précédentes bien que le substrat homoadamantyle soit nettement plus réactif en solvolyse que le substrat cyclopropylcarbinyle. Ceci suggère que la nature du contre-ion (ClO_4^- pour les deux premières réactions, HSO_4^- pour la réaction de Ritter) joue un rôle déterminant sur la vitesse d'isomérisation (1).

Pour étudier cette influence du contre-ion, nous avons tenté de mettre en évidence une isomérisation d'ions nitrilium dans la réaction de Ritter sur le cyclopropylcarbinol et sur le cyclobutanol ([3]).

TABLEAU

Rendements des réactions de Ritter en fonction du temps

Alcool	durée du chauffage	Rdt % [a)] ▷-$CH_2NHCOCH_3$	□-$NHCOCH_3$	total
▷-CH_2-OH	1h 30	39	36	75
	3h	41	38	79
	24h	28	39	67
	48h	23	40	63
	90h	13	40	53
	190h	8[b)]	47[b)]	55[b)]
□-OH	1h 30	39	35	74
	3h	36	32	68
	24h	27	33	60
	90h	17[b)]	39[b)]	56[b)]

([a]) Le rendement global est déterminé par pesée du mélange d'acétamides. Les rendements en chaque isomère sont calculés à partir des pourcentages relatifs de ces isomères (déterminés par RMN ^1H).

([b]) Valeurs surestimées par suite de l'imprécision sur la dernière mesure de volume.

Les résultats rapportés sur le tableau montrent que les rendements en cyclobutylacétamide restent constants alors que ceux en cyclopropylcarbinylacétamide diminuent au cours du temps.

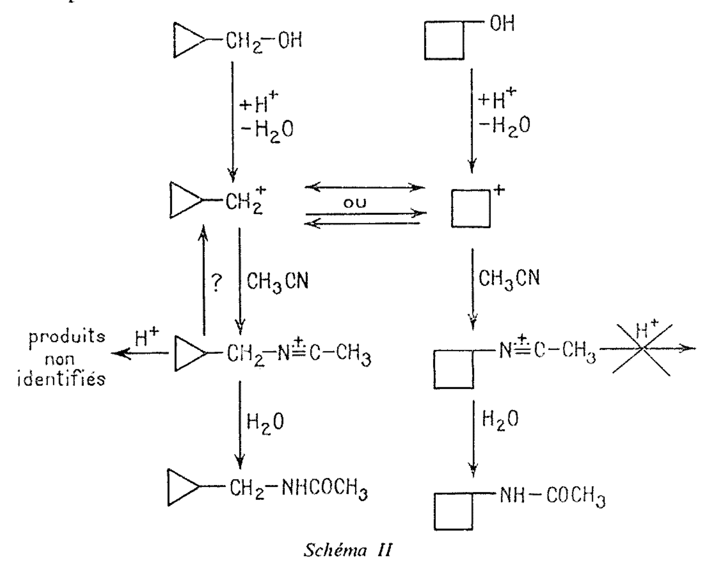


Schéma II

La stabilité des acétamides a été éprouvée par traitement de ceux-ci à 60°C par le même milieu réactionnel et dans les mêmes conditions que la réaction de Ritter. Après 24 h,

le cyclopropylcarbinylacétamide se transforme totalement en produits qui n'ont pu être isolés ([6]); aucune trace de cyclobutylacétamide n'est décelable.

Un mélange équimoléculaire de cyclopropylcarbinylacétamide et de cyclobutylacétamide soumis au même traitement pendant 160 h voit le premier composé disparaître entièrement alors que le second est retrouvé totalement. Par conséquent, dans nos conditions opératoires, le cyclobutylacétamide est stable alors que le cyclopropylcarbinylacétamide est détruit rapidement. Il semble logique d'admettre qu'il en est de même au niveau des ions nitrilium.

A priori, la destruction sélective des ions cyclopropylcarbinylacétonitrilium n'exclut pas leur isomérisation simultanée et compétitive (schéma II). Cette dernière devrait correspondre à une augmentation du rendement en cyclobutylacétamide, ce qui, aux erreurs expérimentales près, n'est pas le cas. Nous sommes donc amenés à conclure à la non-isomérisation des ions cyclopropylcarbinylacétonitrilium en ions cyclobutylacétonitrilium lors de la réaction de Ritter dans les limites des erreurs expérimentales.

$$\left.\begin{matrix} R^+ \\ + \\ N\equiv C-CH_3 \end{matrix}\right\} \longrightarrow R-\overset{+}{N}\equiv C-CH_3 \xrightarrow{HSO_4^-} R-N=\underset{\substack{| \\ OSO_3H}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_2O} RNHCOCH_3 + H_2SO_4$$

Schéma III [d'après la référence ([4])].

L'isomérisation des ions nitrilium obtenus par oxydation anodique ou par action de I^+ sur les iodures de cyclopropylcarbinyle et de cyclobutyle est un processus total en 15 h à 20° ([1]). Au contraire, dans la réaction de Ritter sur les alcools correspondants, elle est très lente. Cette différence de comportement doit probablement être liée à la nature du contre-ion : ClO_4^- dans les deux premiers cas, HSO_4^- dans le dernier. L'isomérisation nécessite la coupure d'une liaison carbone-azote, l'atome d'azote étant déficitaire en électrons. Lors des deux premières réactions sur les iodures, la liaison entre les ions nitrilium et les anions perchlorate doit être fortement ionique car ces anions sont peu nucléophiles. Autrement dit, il y a formation d'une paire d'ions dans laquelle le déficit électronique de l'azote reste important, ce qui facilite la coupure de la liaison carbone-azote et le retour aux carbocations.

Dans la réaction de Ritter, au contraire, il y a formation d'un imino-sulfate ([4]) (schéma III) dans lequel la liaison entre l'ion nitrilium et HSO_4^- doit avoir un caractère covalent [HSO_4^- est plus nucléophile que ClO_4^- ([5])]. Ceci entraîne la disparition (ou une diminution importante) de la charge positive sur l'azote. Le retour des ions nitrilium vers les carbocations est donc rendu plus difficile, d'autant plus qu'il nécessite la coupure de la liaison carbone-groupe hydrogénosulfate :

$$R-N=\underset{\substack{| \\ OSO_3H}}{C}-CH_3 \longrightarrow R^+ + HSO_4^- + CH_3CN$$

Que ce soit dans la réaction de Ritter ou dans l'oxydation anodique et l'action de I^+ sur les iodures, la formation de carbocations à partir d'ions nitrilium doit être facilitée par les phénomènes d'assistance anchimérique. Ceux-ci en délocalisant la charge positive qui apparaît sur le carbone de la liaison carbone-azote facilitent la coupure de celle-ci.

L'importance de ce retour vers les carbocations doit donc croître parallèlement à la réactivité des substrats en solvolyse. On constate en effet que dans la réaction de Ritter, le système homoadamantyl-3 subit la réaction d'isomérisation, ce qui n'est pas le cas pour le système cyclopropylcarbinyle qui est environ cinq fois moins réactif en solvolyse ([1]).

En conclusion, l'isomérisation d'ions nitrilium n'apparaît qu'en présence de contre-ions peu nucléophiles. Dans la réaction de Ritter, le caractère covalent de la liaison entre HSO_4^- et l'ion nitrilium entraîne que l'isomérisation ne s'observe qu'avec les systèmes très réactifs. Cependant, la précision de nos résultats ne permet pas d'éliminer la possibilité d'une faible isomérisation dans le cas du substrat cyclopropylcarbinyle.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

([1]) E. Laurent et R. Tardivel, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2779.

([2]) T. Sasaki, S. Eguchi, T. Toru et K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 1820.

([3]) 5 ml H_2SO_4 100 % sont ajoutés à 0°C à 0,05 mole d'alcool en solution dans 0,3 mole CH_3CN anhydre. Le mélange est agité à 60°C. Des quantités aliquotes prélevées au cours du temps sont neutralisées par CO_3HNa et extraites par CH_2Cl_2. Le brut obtenu après séchage et évaporation du solvant est analysé par spectroscopie RMN ^1H.

([4]) L. I. Krimen et D. J. Cota, dans *Organic Reactions*, 17, John Wiley and Sons Inc., 1969, p. 216.

([5]) *Physical Organic Chemistry*, J. Hine, McGraw Hill Book Company Inc., 1962, p. 161.

([6]) Il est connu que le cycle cyclopropanique se comporte comme une double liaison vis-à-vis des H^+. Sa fonctionnalisation conduit vraisemblablement à des polyamides extrêmement solubles dans l'eau.

Laboratoire de Chimie organique,
E.R.A. C.N.R.S. n° 611,
Université Claude-Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Nouvelle réaction de coupure catalytique de liaisons carbone-oxygène; synthèse des hydroxy-7 cétones.* Note (*) de M. **Michel Lagrenée,** présentée par M. Henri Normant.

L'hydrogénolyse de l'hétérocycle oxygéné des époxy-1.5 alcanones-7 est réalisée par chauffage d'une solution éthanolique de ces cétones, en présence de nickel de Raney et d'un co-catalyseur tel que $FeCl_2$ ou $ZnCl_2$, sans addition d'hydrogène au milieu réactionnel. Trois composés sont obtenus, résultant d'une réaction de coupure sélective de la liaison C_5-O de l'hétérocycle, parallèlement à l'hydrogénation de la fonction cétone en fonction alcool.

Les époxy-1.5 alcanones-7 **1**, préparées selon ([1]) par condensation d'une méthylcétone ou d'une cyclanone sur les α-aminotétrahydropyrannes, sont des éthers-oxydes γ-cétoniques; cette structure particulière explique la facilité et la sélectivité de la coupure de la liaison carbone-oxygène de l'hétérocycle lorsque nous les faisons réagir avec les chlorures d'acides ([2]). L'hydrogénolyse sélective de cette liaison, autre aspect de la réactivité particulière des cétones **1**, a été réalisée en portant à reflux, sous réfrigérant ascendant, une solution éthanolique de ces cétones en présence de nickel de Raney et d'un co-catalyseur tel que $FeCl_2$ ou $ZnCl_2$. Nous observons la coupure sélective de la liaison C_5-O du cycle tétrahydropyrannique de **1** (réaction B) et l'hydrogénation de la fonction cétone en alcool secondaire (réaction A). Trois composés sont obtenus; l'époxy-1.5 alcanol-7 **2**, l'hydroxy-1 alcanone-7 **3** et un dihydroxy-1.7 alcane **4**. Les proportions de chacun de ces produits varient en fonction du type de nickel de Raney et du chlorure métallique utilisé. L'hydrogène provient de la réaction de deshydrogénation de l'éthanol en éthanal. Ce dernier composé est éliminé du milieu au fur et à mesure de sa formation.

Nous ne décelons pas de produits **3** et **4** lorsque nous effectuons cette réaction avec **2**; par conséquent, pour favoriser l'obtention du produit **3**, il faut limiter au maximum la réaction A. Une étude détaillée des facteurs influençant la réaction a permis de déterminer les meilleures conditions réactionnelles, de manière à obtenir un rendement maximal en cétoalcool. Nous en avons tiré les conclusions suivantes :

Le nickel de Raney W 2 ([2]) fournit autant de produit **3** mais avec beaucoup moins de composés **2** et **4** que le nickel de Raney W 4 ([3]). La réaction donne des proportions de produits d'hydrogénolyse nettement supérieures lorsque $ZnCl_2$ sert de promoteur; elle est plus rapide que lorsque $FeCl_2$ est utilisé et présente donc plus d'intérêt en synthèse.

Le temps de chauffage nécessaire à l'achèvement de la réaction diminue lorsque le poids de co-catalyseur augmente (tableau I); cependant, une quantité trop importante favorise des réactions parasites, ce qui diminue le rendement en cétoalcool.

Les rendements maximaux en **3** sont obtenus dans les conditions expérimentales suivantes : un mélange de 0,15 mole de **1**, 15 g de nickel de Raney W 2 préparé selon (2), 30 cm^3 d'éthanol et 8,4 g de $ZnCl_2$, effectué dans cet ordre, est chauffé à reflux du solvant

Tableau I

X (*)	t (jours)	**1** (%)	**2** (%)	**3** (%)	**4** (%)
0,7	7	23	37	29	11
1,4	7	21	25	45	9
2,1	7	18	15	59	8
2,8	7	14	15	64	7
3,5	7	10	18	66	6
4,2	7	5	22	67	6
8,4	3	4	8	82	6

(*) X, nombres de grammes de $ZnCl_2$ pour 0,15 mole de **1**.

(la température dans le milieu est d'environ 90°), sous réfrigérant ascendant, pendant 3 à 4 jours. Nous avons réalisé cette réaction avec l'α-tétrahydropyrannyl acétone **1** *a*, l'(α-tétrahydropyrannyl)-1 méthyl-6 heptanone-2 **1** *b* et l'(α-tétrahydropyrannyl)-2 cyclohexanone **1** *c*. Les proportions des composés **1** à **4** sont indiquées dans le tableau II; elles ont été déterminées par CPV (« Carbowax 20 M » et « Apiezon M »).

Tableau II

	1 (%)	**2** (%)	**3** (%)	**4** (%)	Durée (jours)
1 *a*	4	8	82	6	3
1 *b*	3	2	90	5	4
1 *c*	11	16	58	15	3

Cette synthèse peut être appliquée à la préparation des aminoalcools **6** par hydrogénation de **5**, l'oxime de **3**, sur nickel de Raney en présence de potasse alcoolique (4).

3 $\xrightarrow{NH_2OH}$ **5** $\xrightarrow[KOH/C_2H_5OH,\ 70°\ 130\ Kg]{H_2/NiR}$ **6**

L'aminoalcool obtenu peut facilement être purifié par salification et élimination des produits non basiques par extraction.

Le mélange de produits résultant de la réaction d'hydrogénolyse, traité par l'acide iodhydrique, fournit des composés di et polyiodés non isolés et une iodocétone

NiR W2/$ZnCl_2$
EtOH/reflux
1b
2b + 3b + 4b
HI
O
I

séparée par distillation. Celle provenant de **1** *b* a été utilisée (5) pour la synthèse de la lipoxamicine (6).

(*) Séance du 27 septembre 1976.

(1) C. Glacet, M. Lagrenée et G. Adrian, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 685.
(2) R. Mozingo, *Org. Syn.*, *Coll.*, III, p. 181.
(3) A. A. Pavlic et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1471.
(4) F. Codignola et E. Vismara, Brevet italien n° 479151, 1953.
(5) E. Brown et G. Adrian, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1471.
(6) H. A. Whaley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3767.

Laboratoire de Chimie organique 1,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude microgravimétrique de l'oxydation sous basse pression d'alliages niobium-titane à* 10, 20, 30 % *en poids de titane. Identification par spectrométrie d'électrons* (*ESCA*) *des produits de surface formés.* Note (*) de MM. **Christian Perrin, Dominique Simon** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des alliages niobium-titane à 10, 20, 30 % en poids de titane ont été oxydés sous basse pression (10^{-5}-10^{-4} Torr) entre 500-1 000°C. L'oxydation commence par une période linéaire. En dessous d'une température T_t, un amortissement intervient rapidement. La vitesse de réaction correspondant à la loi linéaire dépend de la teneur en titane des alliages. L'énergie d'activation du phénomène est égale pour les trois alliages à 27 ± 3 kcal. Au dessus de T_t, deux lois linéaires se succèdent, toutes les deux faiblement activées (3 kcal). Les vitesses de réaction sont indépendantes de la teneur en titane. Nous avons déterminé par spectrométrie d'électrons (ESCA) l'état de valence du niobium et du titane après le traitement préparatoire des échantillons, au départ et au cours de la réaction d'oxydation. Cette technique nous a permis de mettre en évidence l'influence très marquée des conditions de préparation et de préchauffage sur la cinétique d'oxydation.

Les principaux travaux concernant l'oxydation d'alliages Nb-Ti ont été réalisés à pression élevée [([1]) à ([8])]. Afin de mieux comparer leur comportement à ceux des métaux purs, niobium et titane, nous avons effectué des essais sous basse pression d'oxygéne (10^{-5}-10^{-4} Torr) décrits dans la présente Note. Pour chaque teneur d'alliage (10, 20, 30 % en poids de titane), deux séries d'alliage ont été élaborées. La première, obtenue par fusion au four à bombardement électronique présentait une contamination par du tungstène. La deuxième série a été préparée à partir de niobium et de titane de haute pureté par lévitation au four à induction ([13]). Nous n'avons pas observé de variation notable entre ces échantillons de provenance différente. Comme les métaux purs, la préparation des échantillons ($10 \times 5 \times 1$ mm) comprend un polissage mécanique, un traitement thermique (1 000°C, 24 h, 10^{-8} Torr), un polissage électrolytique et un nouveau traitement thermique identique.

Notre étude cinétique a été réalisée, à l'aide d'une microbalance « Cahn » dans le domaine de température 500-1 000°C à des pressions de $2{,}5.10^{-5}$, 5.10^{-5} et 9.10^{-5} Torr. Le comportement de ces alliages peut être résumé de la façon suivante. A toute température, la cinétique d'oxydation débute par une période linéaire $\Delta m/S = k\,t$ (Δm prise de masse, S surface réactive, t temps d'oxydation, k constante de vitesse dépendant de la température). A basse température (jusqu'à 650°C pour Ti-30, 750°C pour Ti-10) un amortissement intervient assez rapidement. A haute température deux périodes linéaires se succèdent, puis l'oxydation s'amortit. La dépendance avec la température de la constante de vitesse permet d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction (*fig.* 1).

Pour chaque alliage nous avons obtenu trois portions de droite traduisant trois mécanismes différents. A basse température, l'énergie d'activation est de 27 ± 3 kcal pour les trois alliages, et la vitesse de réaction croît avec la teneur en titane. A haute température, au-dessus d'une température appelée T_t, atteinte d'autant plus rapidement que les alliages sont plus riches en titane, l'oxydation est alors très différente : deux lois linéaires se succèdent, d'énergie d'activation faible, de l'ordre de 3 kcal. La teneur en titane n'a plus d'influence sur la vitesse de la réaction.

Sur la figure 1 nous avons reporté log $k = f\,1/T$ pour le niobium pur [9] (ronds noirs), le titane pur [[10], [14]] (ronds blancs) et deux alliages à 10 et 20 %. Pour $T > T_t$, les points correspondants à la première loi linéaire sont représentés par des carrés et triangles blancs et ceux relatifs à la deuxième loi linéaire de vitesse plus grande, par des carrés et triangles noirs.

Nous avons utilisé la technique ESCA (*fig.* 2) afin de déterminer la nature des composés de surface présents sur nos échantillons : après leur préparation, après le préchauffage sous vide avant oxydation, après l'oxydation. L'étude des différents degrés d'oxydation du niobium et du titane a été effectuée antérieurement au laboratoire [[11], [12]].

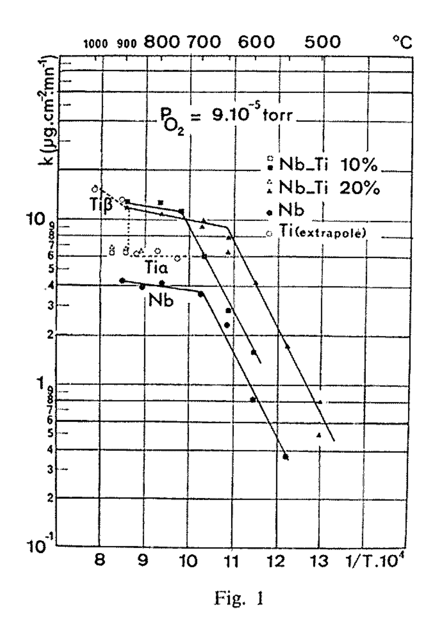


Fig. 1

Directement après traitement thermique et refroidissement sous vide les trois alliages sont recouverts d'une couche de Nb_2O_5 et TiO_2 d'épaisseur faible, le niobium et le titane métalliques étant très visibles. Cette couche croît si on les laisse plus longtemps à l'air jusqu'à disparition du pic caractéristique du titane et il se forme une couche de Nb_2O_5 et TiO_2 de quelques dizaines d'angströms.

Avant d'être oxydés, les échantillons sont préchauffés à la température choisie, sous un vide de l'ordre de 3.10^{-6} Torr. Un échantillon prélevé après ce préchauffage et avant oxydation est recouvert d'une couche de TiO quelle que soit la température et de NbO en dessous de T_t. Au-dessus de T_t, au cours du préchauffage le pic caractéristique du niobium métal se substitue progressivement à celui de NbO. Plus la température est élevée, plus cette substitution est rapide. NbO est alors probablement réduit et l'oxygène dissous (*fig.* 2 *b*).

Après oxydation en dessous de T_t, NbO et TiO sont présents comme après le préchauffage. Au-dessus de T_t, après un préchauffage de 2 h et lors de la première période d'oxydation linéaire, NbO initialement présent en surface disparaît progressivement; TiO est toujours présent. La deuxième loi linéaire s'instaure lorsque NbO

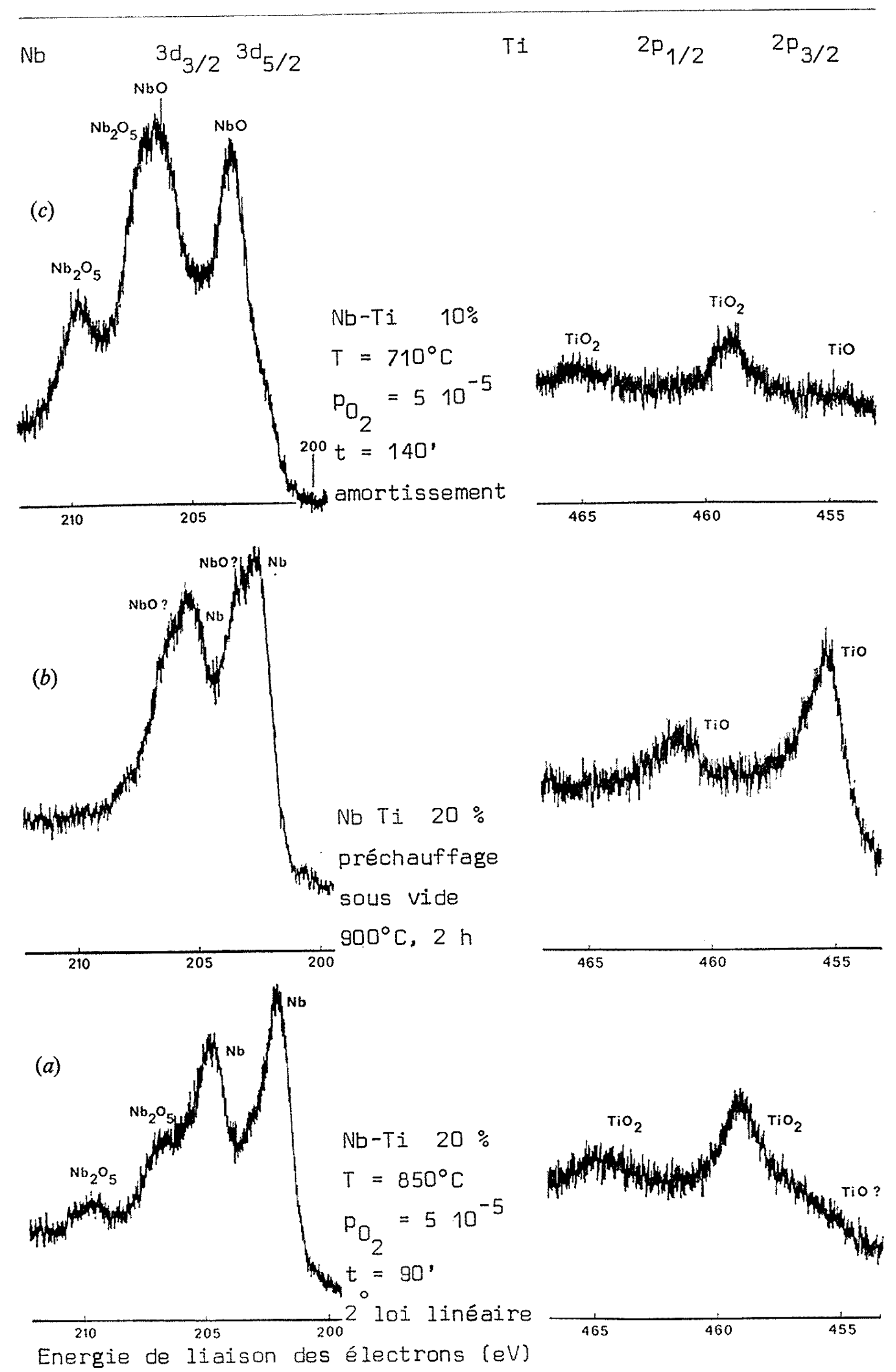


Fig. 2. — Spectres ESCA.

a totalement disparu, on note également l'apparition de TiO_2 (*fig.* 2 *a*). La sensibilité de détection ESCA pour le titane est moins bonne et les alliages sont aussi plus riches en niobium [sensibilité × 3 pour l'obtention des spectres ESCA relatifs au titane (*fig.* 2)]. A toute température, l'amortissement final de la cinétique d'oxydation correspond à la présence de Nb_2O_5 et TiO_2 en quantité notable (*fig.* 2 *c*).

En définitive l'ensemble de nos observations montre l'importance de la nature chimique exacte de la surface sur la cinétique d'oxydation des alliages niobium-titane aux températures élevées et aux basses pressions. L'aptitude variable de ces alliages à dissoudre l'oxygène en fonction des conditions exactes de la réaction conduit à des modifications de la nature des couches superficielles et par conséquent de la cinétique réactionnelle.

(*) Séance du 27 septembre 1976.

(1) SIMS, KLOPP et JAFFEE, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 51, 1959, p. 256-281.
(2) ARGENT et PHELPS, *J. Less. Common Metals*, 2, 1960, p. 181-190.
(3) SMITH, *J. Less. Common Metals*, 2, 1960, p. 191-206.
(4) KOFSTAD et KJÖLLESDAL, *Technical Scientific Note*, 3, 1960, Central Institute for Industrial Research, Oslo-Blindern Norway.
(5) VASIL'EVA et PROSKOSKIN, *Alloys of Niobium*, 1965, p. 166.
(6) FELTEN, *J. Less. Common Metals*, 17, 1969, p. 125-197.
(7) C. PERRIN, J. BARDOLLE et D. MOLLIMARD, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 929.
(8) C. PERRIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1026.
(9) D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD, *Revue de Physique appliquée*, 5, 1970, p. 599.
(10) D. SIMON, B. DEVILLERS et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 99.
(11) D. SIMON, C. PERRIN et P. BAILLIF, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 241.
(12) D. SIMON, C. PERRIN et J. BARDOLLE, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 299.
(13) Alliages préparés par M. Bigot au Centre d'Études de Chimie métallurgique.
(14) Valeurs des vitesses de réaction du titane (10) extrapolées à la pression de 9.10^{-5} Torr.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université d'Orléans,
45045 *Orléans Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Photoréticulation d'un terpolymère.*

Note (*) de MM. **Jean-Alain Bousquet, Jean-Pierre Fouassier, Bassel Haidar, Alain Vidal, Jean-Baptiste Donnet** et **Jean Faure**, transmise par M. Georges Champetier.

Les premiers résultats d'une étude consacrée à la photoréticulation d'un terpolymère (EPDM) par irradiation ultraviolette d'un mélange de polymère et d'agent photosensible ont montré que les réticulats correspondants ont des propriétés similaires à ceux résultant d'une rétification par les peroxydes et que celle-ci se fait par l'intermédiaire des insaturations portées par le squelette macromoléculaire.

L'action des radiations ultraviolettes sur les polymères peut entraîner soit leur dégradation soit au contraire se traduire par leur rétification [(1)-(4)]. En raison de l'intérêt industriel que présente la technique de photoréticulation (techniques d'impression, de protection, de préparation de circuits électroniques), il n'est pas étonnant qu'elle ait été appliquée à une vaste gamme de polymères présentant un intérêt industriel, notamment les polyoléfines, les composés vinyliques, les caoutchoucs, les dérivés acryliques, les polyesters, etc.

TABLEAU

Réticulat	Allongement rupture (%)	Résistance rupture (P)	$2\ C_2$ (P)	V_2	M_c (10^{-3})
« Nordel » + 10 % sens. irradié 4 h.	130	$11{,}8.10^5$	$21{,}4.10^5$	0,26	3
« Nordel » 10 % perox. 160°C, 2 h, 25.10^5 P....................	175	$12{,}0.10^5$	11.10^5	0,25	3,5

La plupart des travaux effectués jusqu'ici ont porté essentiellement sur l'examen des conditions expérimentales de la photoréticulation (influence de paramètres physiques, importance du milieu par exemple) et des propriétés physiques des polymères réticulés (propriétés mécaniques, viscoélastiques, adhésives, etc.). Peu d'études font cependant ressortir les relations qui doivent nécessairement exister entre les mécanismes du processus photochimique de réticulation, l'aspect cinétique de la réaction et les propriétés physiques des produits obtenus.

Dans le cadre d'une telle étude dont les premiers résultats sont présentés ici, un terpolymère d'intérêt industriel a été choisi comme système macromoléculaire : un EPDM, le « nordel 1440 », poly (éthylène - *co*-propylène - *co*-hexadiène-1.4) contenant 3 % en poids de doubles liaisons, commercialisé par la « Société Du Pont de Nemours ». Ce polymère qui à notre connaissance n'a pas été réticulé par voie photochimique mais a fait l'objet de nombreuses études [(5)-(7)] présente le double avantage de posséder une chaîne principale absorbant dans l'ultraviolet lointain et des chaînes latérales insaturées sur lesquelles il est possible de fixer, par voie chimique, des chromophores de nature variable. Dans un premier temps, nous nous sommes limités à l'étude de sa photoréticulation résultant de l'irradiation conjointe de ce polymère et d'un agent sensibilisant : la diméthoxybenzoïne.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Après purification « du nordel » par une série de dissolutions dans le toluène et précipitations dans le méthanol suivie d'un séchage sous vide à 50°C, la masse moléculaire moyenne viscosimétrique mesurée dans le cyclohexane à 40°C ([8]) est de 100 000. On a préparé des films d'élastomère contenant des quantités variables de chromophore par évaporation contrôlée de solutions d'heptane. La source d'irradiation dont la bande passante a été centrée à 360 nm est une lampe « Philips SP 500 ».

Après irradiation, les réticulats obtenus ont été caractérisés par détermination des constantes élastiques 2 C_1 et 2 C_2 de la relation Mooney-Rivlin ([9]). On a de même mesuré à température ambiante les résistances et les allongements à la rupture d'éprouvettes découpées dans les films irradiés (L = 2 cm, l = 0,2 cm, e = 0,01 cm). Les mesures ont été effectuées sur un dynamomètre « Instron » à la vitesse d'étirement de 5 cm/mn.

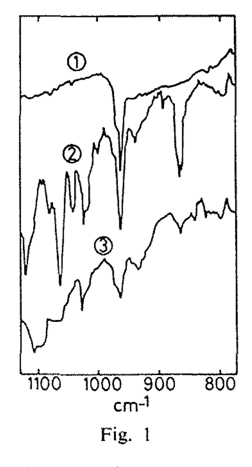


Fig. 1

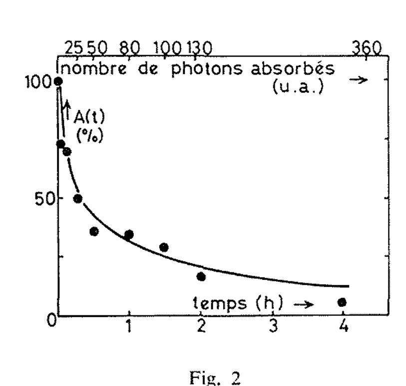


Fig. 2

Fig. 1. — Spectre infrarouge du « nordel » et d'un mélange de « nordel » et de sensibilisateur. 1, « nordel 1440 »; 2, « nordel 1440 » + 10 % sensibilisateur avant éclairement; 3, « nordel 1440 » + 10 % sensibilisateur après éclairement.

Fig. 2. — Évolution du pourcentage de doubles liaisons restantes en fonction de la durée d'irradiation et du nombre de photons absorbés.

Enfin dans le but d'évaluer l'avancement de la réticulation, les degrés de rétification et en conséquence la masse moléculaire moyenne d'un chaînon compris entre deux points de réticulation (M_c) ont été déduits des mesures des taux de gonflement, V_2 désignant la fraction en volume du polymère dans l'échantillon gonflé, par application de l'équation semi-empirique de Flory-Rehner ([10]).

Les réticulats obtenus par irradiation ultraviolette ont été comparés à des échantillons de référence préparés par réticulation « du nordel » par des quantités variables de peroxyde de dicumyle à 160°C pendant 2 h sous pression de 25.10^5 P.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — Pour un film de « nordel » contenant 10 % en poids de sensibilisateur, on observe (*fig.* 1) en fonction du temps d'irradiation, une diminution rapide de la bande d'absorption caractéristique des doubles liaisons du polymère située à 960-970 cm^{-1}. La mesure de la surface relative de cette bande d'absorption permet d'accéder au pourcentage, A (t), de doubles liaisons restantes dans le polymère et de suivre la variation de cette valeur avec la durée d'éclairement donc avec le nombre de

photons absorbés par l'échantillon. Comme le montre la figure 2, on observe une décroissance rapide du nombre de doubles liaisons, liée à une forte absorption du film au cours des premiers instants de l'irradiation.

La mesure du taux de gonflement dans le cyclohexane des mêmes échantillons irradiés permet de comparer l'évolution du taux de doubles liaisons à la masse moléculaire moyenne M_c d'un chaînon situé entre deux points de réticulation. Ces résultats présentés sur la figure 3 montrent d'une part une bonne corrélation entre les deux valeurs, d'autre part qu'en moyenne un rapport constant est obtenu entre le taux de doubles liaisons ayant réagi et le nombre de pontages mesuré (*fig.* 4).

Dans les conditions expérimentales employées, on observe que le rapport est inférieur à 1, ce qui montre la présence de réactions secondaires ne conduisant pas à la réticulation.

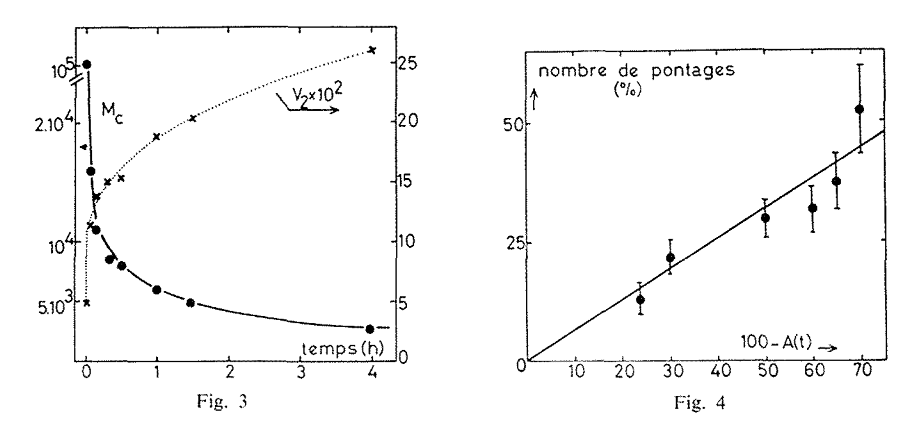


Fig. 3. — Évolution de M_c et V_2 en fonction de la durée d'irradiation.

Fig. 4. — Relation entre le nombre de pontages formés et le nombre de doubles liaisons disparues.

Les propriétés mécaniques des films irradiés à des durées variables ont été mesurées sous la forme de l'allongement et la résistance à la rupture. Seules les valeurs de la constante élastique 2 C_2 ont été déterminées car, comme cela a été de nombreuses fois observé dans le cas de l'EPDM ([11]), la valeur de 2 C_1 devient négative lorsque la pente de la droite de Mooney-Rivlin est trop importante.

A titre de comparaison, nous donnons dans le tableau les valeurs relevées pour un échantillon rétifié par 10 % de peroxyde chauffé à 160°C pendant 2 h sous 25.10^5/P de pression. On constate que les propriétés mécaniques des réticulats préparés par irradiation ultraviolette d'un élastomère contenant 10 % de chromophore dispersé leur sont comparables dès 4 h d'irradiation.

Conclusion. — La rétification du « nordel » peut donc être obtenue par irradiation ultraviolette d'un mélange de l'élastomère et de la diméthoxybenzoïne. Les réticulats correspondants possèdent des propriétés similaires à ceux obtenus par des voies plus classiques (utilisation de peroxydes). La rétification se fait par l'intermédiaire des insaturations portées par les chaînes pendantes d'hexadiène-1.4 puisqu'on a pu établir une relation

entre le taux de disparition des doubles liaisons et le nombre de pontages mesuré. Des études sont actuellement en cours afin d'une part de préciser la cinétique et le mécanisme de la réaction de réticulation, d'autre part de définir d'autres systèmes chromophoriques.

Les auteurs tiennent à manifester leur reconnaissance à M. Goetschel de la « Société Safic Alcan » et au Dr Braun pour avoir gracieusement mis le « nordel 1440 » et la diméthoxybenzoïne à leur disposition ainsi qu'à la D.G.R.S.T. pour le support financier accordé à ce travail (contrat n° 7571175).

(*) Séance du 13 septembre 1976.

(1) G. GEUSKENS, *Comprehens. Chem. Kinet.*, 14, 1975, p. 333.
(2) G. SMETS, *Pure and Appl. Chem.*, 42, (4), 1975, p. 509.
(3) G. A. DELZENNE, *Eur. Polym. J. Supplement*, 1969, p. 55.
(4) A. FERNANDEZ, C.N.R.S. AO 11715, *Thèse*, Paris VI, 1975.
(5) J. R. WOLFE Jr, *J. Appl. Polymer Sc.*, 12, 1968, p. 1167.
(6) K. FUJIMOTO et coll., *J. Appl. Polymer Sc.*, 13, 1969, p. 1509; *Ibid*, 13, 1969, p. 2513.
(7) M. C. KIRKHAM, *Rubber Chem. Tech.*, 44, (5), 1971, p. 1326.
(8) M. ABE, M. IWANA et T. HOMMA, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1969, p. 1409.
(9) R. S. RIVLIN et D. W. SAUNDERS, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A 253, 1951, p. 151.
(10) P. J. FLORY et J. REHNER, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 521.
(11) B. M. E. VAN DER HOFF et E. J. BUCKLER, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A 1, 1967, p. 717.

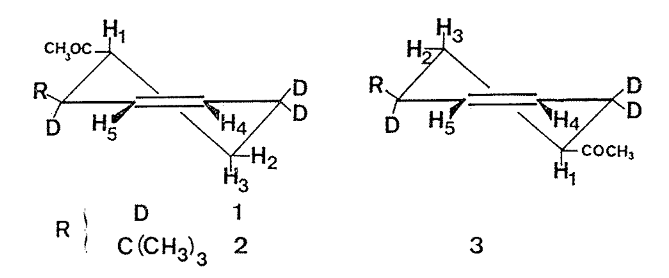
J.-A. B., J. F. et J.-P. F. :
Laboratoire de Photochimie générale,
E.R.A. 386, *E.S.C.M.*,
3, *rue Alfred-Werner*,
68093 *Mulhouse Cedex;*

J.-B. D., B. H. et A. V. :
C.R.P.C.S.S.,
24, *avenue du Président-Kennedy*,
68200 *Mulhouse.*

CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Étude RMN d'acétylcyclohexènes : évaluations de l'enthalpie libre conformationnelle du groupement acétyle et de son interaction gauche avec un groupement t-butyle vicinal.* Note (*) de Mlle **Jeanine Prati**, MM. **Jean-Claude Bouteiller** et **Jean-Pierre Aycard**, transmise par M. Max Mousseron.

L'acétyl-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6), le *t*-butyl-3 acétyl-4 cyclohexène (D_3-3.6.6) *trans* et le *t*-butyl-3 acétyl-5 cyclohexène (D_3-3.6.6) *cis* sont obtenus par condensation diénique. Les constantes de couplage entre protons ^3J, ^4J et ^5J observées permettent de préciser la structure bloquée du dernier composé et les équilibres conformationnels des deux premiers. L'enthalpie libre du groupement acétyle est évaluée à −0,9 kcal.mole^{-1}; l'hétérogénéité conformationnelle du deuxième composé est due à la forte interaction gauche diéquatoriale entre les groupements acétyle et *t*-butyle.

Les composés étudiés constituent des structures modèles pour l'étude de l'évolution des interactions gauches au cours de réactions d'addition. Avant d'aborder ce problème, il est nécessaire de préciser les données conformationnelles des produits initiaux.



L'acétyl-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6) **1** a été obtenu par condensation diénique entre le butadiène-1.3 (D_4-1.1.4.4) et la butène-3 one-2 en présence de $AlCl_3$ ([1]). Dans les mêmes conditions, la condensation du même diénophile avec le diméthyl-5.5 hexadiène-1.3 (D_3-1.1.4) conduit à un seul isomère **2**; en l'absence de $AlCl_3$, il est obtenu un mélange **2** (90 %)+**3** (10 %).

L'identification des isomères **2** et **3** avec les composés t-butyl-3 acétyl-4 cyclohexène (D_3-3.6.6) *trans* et *t*-butyl-3 acétyl-5 cyclohexène D_3 (3.6.6) respectivement est assurée par l'analyse des données RMN (*cf.* ci-dessous). L'absence du diastéréo-isomère **2** *cis* est remarquable puisque la même condensation avec l'acrylate de méthyle conduit préférentiellement à l'isomère *cis*; ce renversement de stéréosélectivité est à associer à la très grande facilité d'épimérisation de ces composés ([2]) et d'une plus grande stabilité du diastéréo-isomère **2** *trans*.

L'analyse des spectres RMN, et en particulier l'identification des signaux, est réalisée par comparaison avec les spectres des composés des homologues comportant un groupement cyano ou méthoxycarbonyle. Pour l'identification des isomères **2** *trans* et **3** *cis*, nous soulignerons l'importance des données suivantes :

— dans le spectre de **2** obtenu sans irradiation du deutérium, les quatre raies du proton H_1 se présentent comme quatre triplets correspondant au couplage de ce proton par le deutérium vicinal porté par le carbone 3; la structure *trans* est confirmée par la

valeur des constantes $^3J_{13}$ = 10,3 Hz et $^3J_{1D}$ = 0,8 Hz, cette dernière valeur correspondant à une constante J_{HH} de 5,3 Hz; ces valeurs sont peu différentes de celles du *t*-butyl-3 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène;

— pour le composé **3**, l'examen du spectre obtenu par irradiation du deutérium permet d'identifier sans ambiguïté les signaux des protons H_1 et H_3; pour ce dernier, dont le signal se présente sous forme d'un triplet dû à deux constantes de couplage de valeurs absolues sensiblement égales ($J_{23} = -13{,}0$ Hz et J_{13} = 12,7 Hz), on observe sans irradiation du deutérium un couplage entre ce proton et le deutérium *trans* porté par le carbone 3 (J_{3D} = 1,6 Hz) équivalent à un couplage J_{HH} = 10,5 Hz. Enfin, le proton H_2 se présente sous forme de quatre massifs de trois raies analogues à ceux obtenus pour les dérivés méthyl-3 cyano-5 cyclohexène *cis* et *t*-butyl-3 méthoxycarbonyl-5 cyclohexène *cis* ([3]) et significatifs de l'existence de deux couplages à longue distance $^4J_{24}$ et $^5J_{25}$ entre le proton H_2 et les protons éthyléniques H_4 et H_5.

ÉTUDE CONFORMATIONNELLE DU CYCLE. — Pour évaluer les équilibres conformationnels à partir des constantes de couplage vicinales J_{13} entre deux protons *trans*

$$\langle J_{13} \rangle = w_{ee'} J_{aa} + w_{aa'} J_{ee}.$$

Nous utilisons comme constantes de couplage spécifiques les valeurs J_{aa} = 13,0 Hz et J_{ee} = 4,0 Hz obtenues lors d'une étude précédente des dérivés R-3 méthoxy-carbonyl-4 cyclohexènes ([3]). En effet, la très faible variation d'électronégativité due au passage du substituant X = $COOCH_3$ à X = $COCH_3$, $\Delta\varepsilon = 0{,}03$ ([4]) ne doit pas affecter ces constantes ([5]).

Dans ces conditions, nous pouvons considérer que le composé **3** qui présente une grande constante de couplage vicinale (J_{13} = 12,7 Hz) est conformationnellement homogène. Cette conclusion est d'ailleurs confirmée qualitativement par l'existence des couplages à longue distance (^4J et ^5J = 0,7 Hz) ainsi que par l'observation d'une grande valeur pour le couplage $^3J_{3D}$ (1,6 Hz).

— Pour les composés **1** et **2** nous calculons, à partir des constantes expérimentales J_{13}, les valeurs des différences d'enthalpie libre entre conformères

TABLEAU I

	$\langle J_{13} \rangle$	$w_{ee'}$	$G^o_{aa' \rightleftharpoons ee'}$ (kcal.mole^{-1})
1...............	11,4	0,82	−0,94
2...............	10,3	0,70	−0,52

— Pour le composé **1** la valeur obtenue peut être identifiée à l'enthalpie libre conformationnelle du groupement acétyle en position 4 sur le cyclohexène. La valeur correspondante pour le cyclohexane est de −1,5 kcal.mole^{-1} ([6]). La différence entre les deux valeurs (0,6 kcal.mole^{-1}) est un peu plus forte que celle des groupements cyano, méthoxycarbonyle et méthyle (0,2; 0,3 et 0,4 kcal.mole^{-1} respectivement) [([3]), ([7])].

— Pour le composé **2** comme pour les homologues cyano-4 et méthoxycarbonyl-4, l'importance des interactions gauches diéquatoriales provoque une hétérogénéité conformationnelle. Nous devons considérer que le conformère à *t*-butyle pseudo-équatorial,

TABLEAU II

Paramètres RMN des composés (*)

	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_{CH_3}	δ_{t-Bu}	J_{12}	J_{13}	J_{23}	$^4J_{24}$
1............	2,68	2,05	1,64	5,66	5,66	2,15	–	3,2	11,4	−12,7	0,6
2............	2,45	1,76	1,46	5,62	5,68	2,10	0,80	3,8	10,3	−12,7	0,6
3............	2,50	1,92	1,18	5,66	5,66	2,10	0,95	2,5	12,7	−13,0	0,7

Solvant CCl_4; T = 303 K; $\delta . 10^{-6}$ par rapport au TMS; J en hertz.
(*) Autres paramètres : **2** J_{1D} = 0,8, J_{45} = −10,3 Hz; **3** J_{25} = 0,7, J_{3D} = 1,6 Hz.

et à conformation « sofa » ([8]) est accompagné d'un conformère à *t*-butyle pseudoaxial (peut être également de conformation « sofa »); la faible différence d'énergie entre les deux conformères résulte d'une balance entre l'enthalpie libre conformationnelle du groupement *t*-butyle et l'interaction gauche I_{ee} entre les deux substituants équatoriaux du premier conformère ($1{,}3 < I_{ee} < 3$ kcal.mole^{-1}).

(*) Séance du 11 octobre 1976.

(1) T. INUKAI et T. KOJIMA, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1122.
(2) J. PRATI, *D.E.S.*, Université de Provence, Marseille, 1976.
(3) J. P. AYCARD et H. BODOT, *Organic Magnetic Resonance*, 7, 1975, p. 226.
(4) P. R. WELLS, *Progress Phys. Organic Chem.*, 6, 1968, p. 132, interscience, éd.
(5) G. POUZARD, M. RAJZMANN, H. BODOT et L. PUJOL, *Organic Magnetic Resonance*, 5, 1973, p. 209.
(6) E. L. ELIEL et M. C. REESE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1560.
(7) R. LAURICELLA et J. KECHAYAN, Communication personnelle.
(8) R. VIANI, J. LAPASSET, R. LAFRANCE, J. P. AYCARD et H. BODOT, *Journées de Chimie Organique*, Orsay, septembre 1976.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Étalonnage d'une nouvelle électrode spécifique sensible aux ions cadmium* (II) *par formation de complexes entre l'ion métallique et la diéthylènetriamine*. Note (*) de Mme **Monique Cromer-Morin** et M. **Jean-Pierre Scharff**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent une méthode d'étalonnage d'une électrode spécifique sensible aux ions cadmium (II) au moyen du système Cd (II)-diéthylènetriamine (den) en milieu $NaNO_3$ 0,5 M et à la température de 25°C. La concentration du cadmium libre en solution varie alors en fonction du pH par formation des complexes $Cd(den)^{2+}$ et $Cd(den)_2^{2+}$. A partir des constantes de stabilité ionique des espèces complexes (y compris les espèces hydroxydées du type $Cd(OH)_n^{2-n}$) un programme de calcul général permet de déterminer les variations pCd $= f$(pH). Les résultats montrent une réponse nernstienne de l'électrode dans le domaine $2,40 < pCd < 11,50$ pour des pH compris entre 5 et 10,40.

Les électrodes spécifiques sensibles à l'activité des ions cadmium libres en solution couvrent de larges domaines d'application tels que : dosages de cadmium dans les échantillons d'eau, des effluents industriels, des solutions de galvanoplastie; analyse des échantillons minéraux et des alliages non ferreux; détermination du cadmium lors de l'élaboration du papier, des pigments, des huiles de graissage et des graisses; indicateur de titrage complexométrique des ions métalliques tels que Zn (II) et Ni (II); étude de la complexation des ions cadmium (II) par divers coordinats minéraux et organiques [(1), (2), (3)].

Une nouvelle électrode de ce type a été récemment commercialisée par la firme « Tacussel » (4). La composition de l'élément sensible cristallin de cette électrode PCD 1 diffère fondamentalement des compositions utilisées pour les électrodes disponibles antérieurement, c'est-à-dire généralement, le système Ag_2S/CdS (5) ou $Ag_2S/CuS/CdS$ (6). Pour ces dernières, on constate que la limite de sensibilité est voisine de

$$pCd = -\log [Cd^{2+}] = 10$$

en raison du produit de solubilité de CdS, le plus soluble des constituants de la membrane (7).

Afin de procéder à des étalonnages précis de telles électrodes pour de faibles valeurs de pCd (< 5) il est hors de question de procéder par dilutions successives de solutions étalons. L'un de nous (8) a récemment proposé une méthode d'étalonnage dans laquelle la concentration du cadmium libre en solution varie, de façon continue, en fonction du pH par complexation des ions Cd (II) à l'aide d'un coordinat convenablement choisi et l'utilisation de l'électrode « Tacussel PCD 1 » a permis d'obtenir d'excellentes droites d'étalonnage dans le domaine $2,0 < pCd < 7,5$ lorsque l'agent complexant est l'acide pyridinecarboxylique-2 et ceci pour des pH compris entre 2,50 et 7,20. Il faut noter qu'une approche semblable avait été proposée par Ruzicka et Hansen (7) qui utilisaient une série de solutions tampons de pCd préparées par complexation à l'aide des acides nitrilotriacétique et éthylènediaminotétraacétique.

Dans le but d'examiner le comportement de l'électrode « PCD 1 » en milieu plus alcalin, nous envisageons ici l'utilisation du système Cd (II)-diéthylènetriamine (den).

Les procédés expérimentaux ayant déjà été décrits ([8]), rappelons simplement que toutes les mesures ont été faites en milieu de force ionique 0,5 M maintenue constante par du nitrate de sodium et à la température de 25 ± 0,1°C. La diéthylènetriamine utilisée était le produit « Fluka puriss. » purifié par distillation sous vide.

LE SYSTÈME Cd (II)-DIÉTHYLÈNETRIAMINE. — Au cours d'un travail antérieur ([9]) nous avions étudié ce système pour les mêmes conditions expérimentales et après avoir déterminé les constantes de dissociation des formes protonées $H_3\,den^{3+}$, $H_2\,den^{2+}$ et

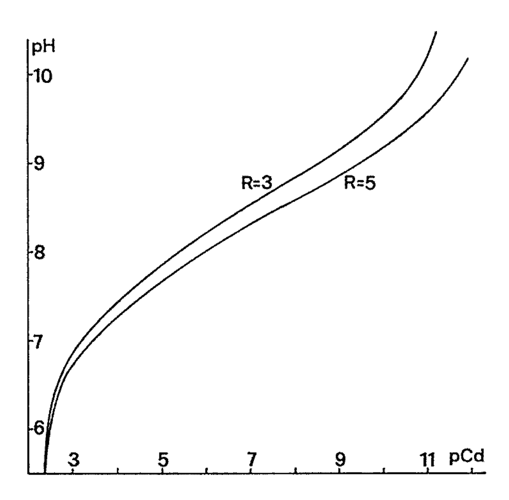


Fig. 1. — Courbes calculées pCd = f(pH).

$Hden^+$: $pK_3^H = 4{,}59$; $pK_2^H = 9{,}24$; $pK_1^H = 10{,}03$ ($K_n^H = [H_{n-1}\,den]/[H]\,[H_n\,den]$, nous avions montré l'existence en solution des deux complexes successifs $Cd\,(den)^{2+}$ et $Cd\,(den)_2^{2+}$ dont les constantes de stabilité globales $\beta_n = [Cd\,den)_n]/[Cd]\,[den]^n$ ont été déterminées par des mesures précises de pH. Les valeurs trouvées $\log\beta_1 = 8{,}05$ et $\log\beta_2 = 13{,}84$ sont celles utilisées dans ce travail. Les résultats obtenus permettaient d'exclure la présence en quantité appréciable d'espèces hydroxydées. Cependant comme nos étalonnages ont été effectués dans une zone de pH comprise entre 5 et 10,5, nous avons introduit dans nos calculs les valeurs des constantes correspondant aux espèces $Cd\,(OH)^+$ et $Cd\,(OH)_2$ déterminées récemment par Heijne et van Der Linden ([2]) : $\log\beta_{Cd\,(OH)} = 4{,}3$ et $\log\beta_{Cd\,(OH)2} = 8{,}3$. Enfin nous avons utilisé la valeur

$$\log K_e = \log\,[H^+]\,[OH^-] = -13{,}79 \quad (^{10}).$$

ÉTALONNAGE DE L'ÉLECTRODE. — Nous avons neutralisé par la soude différentes solutions correspondant à divers rapports $R = C_{den}/C_M$ de réactifs (C_{den} et C_M sont les concentrations totales de la diéthylènetriamine et de l'ion métallique). Les meilleurs résultats (faibles pCd) sont obtenus pour R = 3 et 5 pour lesquels on a $NaNO_3$ 0,5 M; $C_M = 3{,}936.10^{-3}$ M et respectivement $[HNO_3]_T = 3{,}575.10^{-2}$ M, $C_{den} = 1{,}207.10^{-2}$ M pour R = 3 et $[HNO_3]_T = 5{,}958.10^{-2}$ M, $C_{den} = 2{,}012.10^{-2}$ M pour R = 5. Au cours de ces neutra-

lisations, nous suivons simultanément les variations de pH et les variations du potentiel de l'électrode spécifique. Pour chaque valeur de pH, nous calculons alors la concentration en cadmium libre au sein des solutions à l'aide de notre programme de calcul ACREF 3AM ([11]) et des constantes de stabilité des différentes espèces complexes rappelées ci-contre (*fig.* 1).

Il est donc possible de tracer les droites d'étalonnage E (potentiel de l'électrode spécifique) = f(pCd). La figure 2 montre l'excellente linéarité obtenue :

– pour R = 3, de pCd = 2,406 (pH ≃ 5 où le cadmium n'est pas complexé) à pCd = 11,165 (pH = 10,415);

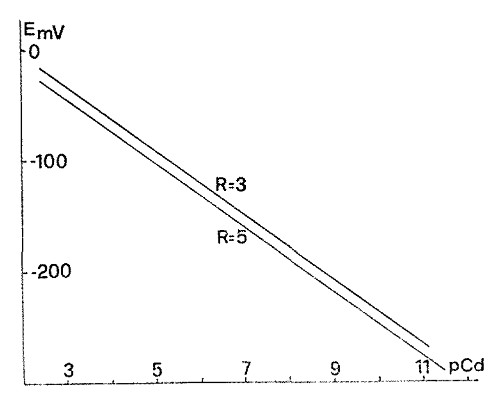


Fig. 2. — Droites d'étalonnage de l'électrode spécifique. En raison du grand nombre de points expérimentaux (deux essais consécutifs comportant respectivement pour R = 3 : 50 et 56 points et pour R = 5 : 81 et 74 points) ceux-ci n'ont pas été représentés.

– pour R = 5, de pCd = 2,406 (pH ≃ 5) à pCd = 11,470 (pH = 9,830).

Pour R = 3 et 5, on obtient respectivement des pentes de 29,18 et 28,94 mV/pCd légèrement inférieures à la pente théorique de 29,58 mV/pCd (25°C). Tout en restant parfaitement linéaires, les droites d'étalonnage se déplacent sensiblement en fonction du temps ([8]) et il importe, dans le cas de détermination précises de procéder à un étalonnage avant chaque utilisation de l'électrode.

Les résultats montrent que la limite de sensibilité est inférieure à pCd = 11,50 ce qui représente une quantité de cadmium libre de $3{,}16.10^{-12}$ M/l ou $3{,}55.10^{-7}$ ppm. Cette limite est inférieure à celle obtenue avec les électrodes précédemment commercialisées. Enfin si le constructeur préconise une utilisation dans un domaine de pH allant de 1 à 7, nos mesures montrent que dans certaines conditions une utilisation pour des pH beaucoup plus élevés est parfaitement possible.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(¹) J. Gardiner, *Water Res.*, 8, 1974, p. 23.

(²) G. J. M. Heijne et W. E. van der Linden, *Talanta*, 22, 1975, p. 923.

(³) G. J. Moody et J. D. R. Thomas, *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, D. R. Williams éd., Thomas, Springfield, 1976.

(⁴) J. P. Deloume, J. J. Fombon, F. Lancelot, J. Pâris, M. Roubin, J. Tacussel et J. C. Verdier, Brevet Anvar, Fr. Demande 2.268.264, 14 novembre 1975.

([5]) J. W. Ross, *Solid State and Liquid Membrane Ion Selective Electrodes*, N.B.S. Spec. Publ., 314, Washington, 1969.

([6]) H. Hirata et K. Higashiyama, *Z. Anal. Chem.*, 257, 1971, p. 104.

([7]) J. Ruzicka et E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 63, 1973, p. 115.

([8]) J. P. Scharff, *Anal. Chim. Acta*, 1976 (à paraître).

([9]) J. P. Scharff et M. R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1968, p. 3184.

([10]) M. Cromer-Morin, *Thèse Doctorat d'État ès Sciences*, n° 7532, Lyon, 1975.

([11]) M. Cromer-Morin, R. P. Martin et J. P. Scharff, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1339

U.E.R. de Chimie-Biochimie,
Chaire de Chimie minérale I,
Université Claude-Bernard, Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Addition du brome sur le polynitrure de soufre.* Note (*)
de MM. **Claude Bernard**, **Albert Herold**, Mme **Michèle Lelaurain** et M. **Guy Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

Le brome se fixe sur le polynitrure de soufre avec changement de couleur, accroissement de volume et modification du diagramme de rayons X. Il pourrait s'agir d'une réaction d'insertion.

INTRODUCTION. — Le composé $(SN)_x$ découvert par Burt en 1910 ([1]) est actuellement l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux qui tentent de mieux préciser et expliquer ses remarquables propriétés physiques. En effet, $(SN)_x$ possède, à la température ambiante, une conduction électronique élevée [([2]) à ([6])] de caractère métallique ([7]) et anisotrope : l'anisotropie de conductivité du matériau varie fortement en fonction de la pression et de la température [([3]), ([8]), ([9])]. Il devient supraconducteur aux environs de 0,4 K [([5]), ([4])]. Les propriétés optiques de $(SN)_x$ déposé en couche mince sur divers supports ont fait l'objet d'étude par réflexion [([10]), ([11]), ([12])]. Enfin, récemment, de nombreux travaux visant à déterminer la structure électronique de $(SN)_x$ ont été effectués [([13]) à ([24])]. Ils montrent tous le caractère unidimensionnel du composé, les interactions entre atomes de chaînes voisines pouvant être assez importantes pour lui conférer une structure en feuillets suffisamment stables.

A notre connaissance, aucune tentative d'insertion dans ce composé n'a été effectuée jusqu'à ce jour. C'est ce que nous avons essayé de réaliser.

PRÉPARATION DE $(SN)_x$. — $(SN)_x$ est préparé selon la méthode décrite par A. Douillard ([8]). Le composé S_4N_4, soigneusement purifié, est sublimé et passe sur de la laine d'argent portée à 130-150°C, sous un vide de l'ordre de 10^{-3} Torr, où il est décomposé en S_2N_2. Les vapeurs de ce dernier composé sont condensées dans un premier piège refroidi à l'azote liquide. Le solide recueilli est ensuite distillé dans un second piège pour le séparer des impuretés. A la température de l'azote liquide, le produit obtenu a l'aspect d'un solide blanc. Le dispositif est alors isolé sous vide statique et réchauffé à la température ambiante. Après une quinzaine de jours, nous obtenons un solide de couleur bronze. L'analyse chimique donne les résultats suivants :

soufre 66,7 % (théoriques 69,6);

azote 29,8 % (théoriques 30,4).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature ([25]).

Le cliché de rayons X (Debye-Scherrer) permet d'identifier le produit obtenu avec $(SN)_x$ ([8]). Toutefois, les anneaux sont assez diffus, ce qui indique que le produit est assez mal cristallisé.

ADDITION DU BROME. — La vapeur de brome en équilibre avec le brome liquide à la température de 0°C est mise en présence de $(SN)_x$ solide à la température ambiante pendant quelques heures. Le produit change d'aspect : il devient d'abord pourpre puis bleuté dans les premières minutes, enfin gris bleuté. Il augmente rapidement de volume. Après 12 h de réaction, celui-ci n'augmente plus et nous avons considéré que l'équilibre était atteint. L'augmentation macroscopique totale du volume est de l'ordre de 13 %.

Le diagramme de rayons X Debye-Scherrer du produit obtenu est différent de celui du composé $(SN)_x$ initial. Seule la raie fine 020 du réactif de départ reste inchangée. Trois raies importantes correspondant aux distances 3,65, 3,18 et 2,08 Å apparaissent. Elles sont floues comme celles du composé de départ, ce qui indique que le produit est, aussi, mal cristallisé.

Des raies fines inapparentes dans le produit de départ peuvent également apparaître avec plus ou moins d'intensité dans certains cas. Il ne nous a pas été possible de les attribuer sans équivoque à un produit bien déterminé. Si la réaction entre le brome et le polynitrure de soufre est effectuée en présence de traces d'eau, l'impureté principale correspond sans ambiguïté au bromure d'ammonium.

Enfin, la fixation du brome par le polynitrure de soufre semble, dans une certaine mesure, réversible, comme le montre l'expérience suivante :

Dans un tube en U contenant $(SN)_x$ dans l'une des branches, une faible quantité de brome est introduite. Après scellement, le brome contenu dans l'ampoule est totalement fixé par $(SN)_x$. En chauffant la branche du tube en U contenant le produit à environ 100°C et en refroidissant l'autre branche pendant plusieurs heures à la température de l'azote liquide, une petite quantité de brome solide peut être obtenue.

L'ensemble de ces données suggère l'existence d'une réaction d'addition, au moins partiellement réversible, entre le polynitrure de soufre et le brome. La persistance de la réflexion 020 du produit de départ indique que les feuillets du polynitrure ne sont pas modifiés par la réaction : il pourrait s'agir d'une réaction d'insertion.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) F. P. Burt, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 1171.

(2) Kronick, L. Paul, H. Kaye, E. F. Chapman, S. B. Mainthia et M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2235-2237.

(3) D. Chapman, R. J. Warn, A. G. Fitzgerald et A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 294-300.

(4) R. L. Greene, G. B. Street et L. J. Suter, *Phys. Rev. Lett.*, 34, (10), 1975, p. 577-579.

(5) G. B. Street, H. Arnal, W. D. Gill, P. M. Grant et R. L. Greene, *Mater. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 877-881.

(6) R. L. Greene, P. M. Grant et G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, 34, (2), 1975, p. 89.

(7) V. V. Walatka, M. M. Labes et J. H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1973, p. 1139-1142.

(8) A. Douillard, *Thèse*, Lyon, 1972.

(9) W. D. Gill, R. L. Greene, G. B. Street et W. A. Little, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 1732-1735.

(10) P. M. Grant, R. L. Greene et G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 1743-1746.

(11) A. A. Bright, J. Cohen Marshall, A. F. Garito, A. J. Heeger et C. Mikulski, *Phys. Rev. Lett.*, 34, 1975, p. 206-209.

(12) A. A. Bright, J. Cohen Marshall, A. F. Garito, A. J. Heeger, C. Mikulski et A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 1975, p. 612-615.

(13) D. R. Salahub et R. P. Messmer, *J. Chem. Phys.*, 64, 1976, p. 2039.

(14) R. H. Baughman, R. R. Chance et M. J. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 64, 1976, p. 1869.

(15) L. Ley, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 1796.

(16) C. H. Chen, J. Silcox, A. F. Garito, A. J. Heeger et A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 36, 1976, p. 525.

(17) A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. F. Garito et A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1975, p. 476.

(18) W. I. Friesen, A. J. Berlinsky, B. Bergersen, L. Weiler et T. M. Rice, *J. Phys. C.*, 8, 1975, p. 3549.

(19) H. Kaminura, A. M. Glazer, A. J. Grant, Y. Matsume, M. Schreiber et A. D. Yoffe, *J. Phys. C.*, 9, 1976, p. 291.

([20]) M. Kertesz, J. Koller, A. Azman et S. Suhai, *Phys. Lett.*, 55 A, 1975, p. 107.
([21]) M. L. Khidekel, R. P. Shibaeva, I. F. Shchegolev et E. B. Yagubskii, *Vest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 11, 1975, p. 41.
([22]) P. Mengel, P. M. Grant, W. E. Rudge, B. H. Schechtman et D. W. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 1803.
([23]) W. E. Rudge et P. M. Grant, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 1799.
([24]) M. Schluter, J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 869.
([25]) C. H. Hsu et M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 61, 1974, p. 4640-4645.

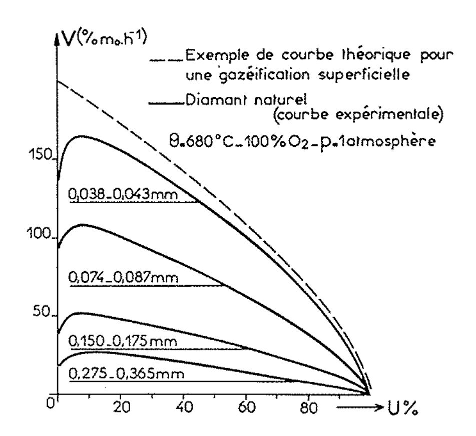
C. B. et G. R. :
Laboratoire d'Électrochimie des Solides,
Faculté des Sciences,
25030 *Besançon Cedex;*
A. H. et M. L. :
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réactivité du diamant.*

Note (*) de MM. **Etienne Bretey** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les essais opérés sur des poudres de diamant naturel montrent que la gazéification de ce carbone, tant par l'oxygène que par le dioxyde de carbone, s'effectue en régime chimique à la surface géométrique des grains.

Les essais de gazéification opérés sur différents carbones ont montré l'influence prépondérante de leur texture. La surface spécifique qui peut varier de plus de 1 000 $m^2.g^{-1}$ pour les cokes de saccharose à quelques mètres carrés par gramme pour les graphites nucléaires, détermine le mode de gazéification : chimique ou diffusionnel, sans que l'on puisse établir une relation exacte entre la surface mesurée et la vitesse de gazéification.



Il apparaissait donc très intéressant de considérer le cas où la surface réagissante serait limitée à la surface géométrique; c'est dans ce but que nous avons effectué des essais sur des poudres de diamant.

Nous avons choisi des diamants naturels de quatre granulométries différentes en écartant systématiquement les diamants synthétiques qui, du fait de la présence de nickel, donnent lieu à des phénomènes de catalyse.

Nous avons examiné leur gazéification par l'oxygène en opérant selon les méthodes décrites précédemment ([4]), c'est-à-dire soit par analyse thermogravimétrique, soit par analyse infrarouge des gaz produits par la réaction.

Les masses initiales de diamant étaient de l'ordre de 50 mg de telle sorte que les grains formaient à peu près une monocouche dans la nacelle porte-échantillons. Nous avons opéré à 680°C dans un courant d'oxygène pur dont la pression était, en général, égale à une atmosphère.

Les résultats sont reproduits sur la figure.

Le régime de gazéification ainsi obtenu doit être purement chimique car, d'une part le diamant ne présente pas de porosité, ce qui évite la diffusion interne, d'autre part, les conditions expérimentales écartent la possibilité de diffusion intergranulaire. Ceci permet donc l'étude théorique de l'évolution de la vitesse de réaction.

En l'absence d'une texture interne, c'est l'avancement de l'interface réactionnelle, constituée par la surface géométrique des grains, qui détermine la vitesse de réaction.

En émettant l'hypothèse selon laquelle l'attaque est quasi uniforme sur toute la surface de l'échantillon avec une vitesse linéaire de corrosion V_{lc} constante au cours de la réaction et en admettant que la forme géométrique des grains est cubique, on peut établir un modèle de gazéification. C'est ce qu'a fait l'un de nous ([3]).

Ce modèle permet, entre autres, de calculer, à titre d'exemple, la courbe théorique indiquée sur la figure. On remarque que les courbes expérimentales semblent homologues de la courbe théorique au-delà d'un taux d'avancement égal à 10 %. Le domaine initial (U < 10 %) correspond à l'initiation de la réaction; cette initiation se reproduit à nouveau si l'on poursuit une réaction préalablement arrêtée.

A partir de la surface spécifique des échantillons, déterminée par la méthode BET (S_{BET}) et du calcul des surfaces géométriques des modèles correspondants (S_a), nous définissons un coefficient de « rugosité » r :

$$r = \frac{S_{BET}\ (\text{échantillon})}{S_a\ (\text{modèle})}.$$

Les résultats qui figurent au tableau I montrent que cette « rugosité » n'évolue ni avec la granulométrie, ni avec le taux d'avancement de la réaction : la gazéification a donc bien lieu uniquement à la surface géométrique des grains.

TABLEAU I

Granulométrie (mm)	0,150-0,175	0,074-0,087		
U (%)	0	0	16	45
S_{BET} ($cm^2.g^{-1}$)........	455	830	910	1 130
S_a ($cm^2.g^{-1}$)..........	106	211	223	285
r....................	3,92	3,94	4,08	3,97

Le modèle a permis de calculer la valeur initiale de la vitesse linéaire de corrosion V_{lc} ainsi que la vitesse moyenne d'avancement du front réactionnel V_a. Ces vitesses sont sensiblement égales au facteur r près :

$$V_{lc} = r . V_a = 15.10^{-3}\ \text{mm.h}^{-1}.$$

L'énergie d'activation E vis-à-vis de l'oxygène sec est égale à 58 kcal.mole^{-1} et l'ordre apparent n voisin de 0,25.

Rappelons que pour le graphite les valeurs généralement admises en régime chimique sont E = 60 kcal.mole^{-1} et n = 0,5.

Pour le diamant, la valeur particulièrement faible de l'ordre apparent peut être rapprochée des mesures d'adsorption de R. C. Bansal et coll. (1) et de R. Sappok et coll. (5) selon lesquelles le taux de recouvrement de la surface du diamant tend vers 1. A la limite, à un taux de recouvrement égal à 1, correspond vraisemblablement un ordre $n = 0$.

Cette éventualité n'est pas en opposition avec le fait le plus marquant de l'oxyréactivité du diamant : cette forme de carbone est beaucoup plus réactive que le graphite comme on le constate sur le tableau II où nous avons reporté les vitesses de corrosion calculées, d'une part pour le diamant, d'autre part, pour différents carbones à partir des données citées par L. Bonnetain et G. Hoynant (2).

Tableau II

	Température de réaction (°C)	Pression d'oxygène (bar)	V_{lc} (mm.h^{-1})
Diamant naturel	620	0,2	$4,5.10^{-4}$
Carbone très réactif	620	1	2.10^{-5}
Graphite brut issu de la décomposition de carborundum	620	0,2	5.10^{-6}
Graphite pour spectrographie « Péchiney »	620	0,2	10^{-7}

La structure du diamant qui ne présente pas l'anisotropie du graphite intervient vraisemblablement pour une part non négligeable dans cette différence de réactivité.

Les résultats des essais effectués sur des poudres de diamant à 1 090°C avec le bioxyde de carbone ont permis de déterminer une énergie d'activation égale à 95 kcal.mole^{-1} et un ordre apparent égal à 1 en présence d'une pression maintenue constante de monoxyde de carbone. Dans les mêmes conditions, pour le graphite, ces valeurs sont respectivement $E = 86$ kcal.mole^{-1} et $n = 1$.

(*) Séance du 11 octobre 1976.

(1) R. C. Bansal, F. J. Vastola et Pl. Walker Jr, *Carbon*, 10, 1972, p. 443-448.
(2) L. Bonnetain et G. Hoynant, *Les Carbones*, II, 1965, p. 277, Masson et Cie, Paris.
(3) E. Bretey, *Thèse Doc. État*, Orsay, 1975.
(4) M. Francois, Y. Grillet, P. Rebaudières et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 371-375.
(5) R. Sappok et M. P. Boehm, *Carbon*, 8, 1968, p. 283-295 et 573-588.

Laboratoire de Chimie des gaz et des Combustibles, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
Bât. 414,
91405 *Orsay*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau siliciure ternaire* $V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$ *de type* D 8_8 *et le germaniure apparenté* $Nb_5Ge_{3,5}$. Note (*) de MM. **Jean Steinmetz** et **Bernard Roques,** présentée par Paul Laffitte.

Les phases étudiées représentent deux nouveaux modes de distribution atomique dans la structure de type D 8_8 (Mn_5Si_3).

Dans $V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$, comme dans $V_3Nb_2Si_3$, le plus petit des métaux se réserve les sites 4 (*d*) où il forme des chaînes.

Dans $Nb_5Ge_{3,5}$, l'excès de germanium occupe la moitié des sites disponibles 2 (*b*), alors que ceux-ci sont totalement remplis dans Nb_5Ga_4.

Deux caractères de la structure de type D 8_8 (Mn_5Si_3) ont retenu notre attention.

Il y a d'abord deux sites métalliques [6 (*g*) et 4 (*d*)] nettement différents par leurs dimensions et leur entourage, ce qui permet d'envisager l'existence de phases ternaires ordonnées, $(T, T')_5B_3$, associant deux éléments de transition, T et T', à un métalloïde de l'un des groupes III, IV et VB, comme B = Si, Ga, Ge, As, ...

Ayant confirmé cette hypothèse avec le siliciure $V_3Nb_2Si_3$ ([1]), nous devions naturellement étudier les alliages de V_5Si_3 (type D 8_m) et Ta_5Si_3, isotype de Nb_5Si_3 (D 8_l).

La structure de type D 8_8 a aussi l'intérêt de tolérer l'insertion d'atomes supplémentaires dans des cavités octaédriques assez volumineuses, en position 2 (*b*) dans la maille hexagonale.

L'addition de non-métaux relativement petits, comme X = C, N et plus rarement O ou B, stabilise ainsi de nombreuses phases ternaires de type D 8_8, $T_5B_3X_x$, où les éléments B = Si, Ge, Sn, prédominent et x est le plus souvent inférieur à l'unité, par suite d'une insertion incomplète ([2]).

Dans une autre catégorie de composés binaires et ternaires, les cavités sont occupées par des atomes beaucoup plus gros et métalliques; leur remplissage est total dans tous les représentants découverts jusqu'ici, qui ont donc l'une ou l'autre des formules générales suivantes :

– T_5B_4, comme Ti_5Ga_4 et Nb_5Ga_4 [([3]), ([4])];

– T_5MB_3, comme T_5MSb_3, T = Ti, Zr, Hf, M = Ni, Cu, Zn, ou Hf_5CuSn_3 ([5]).

A cet égard, nous nous sommes intéressés au germaniure de niobium signalé par Nowotny et coll. ([6]); en effet, il nous a paru surprenant que cette phase soit isotype de Mn_5Si_3 et stabilisée par le carbone, vu sa composition : $NbGe_{0,67}$ ou Nb_3Ge_2.

LE SILICIURE TERNAIRE $V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$. — L'étude des alliages de V_5Si_3 et Ta_5Si_3, entre 1 000 et 1 200°C, a montré l'existence d'un nouveau siliciure ternaire qui a un domaine d'homogénéité très étroit autour de la composition $V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$. Il est de type D 8_8 avec les paramètres $a = b = 7{,}258\,(6)$ Å, $c = 4{,}926\,(3)$ Å.

Seule, la distribution suivante conduit à une valeur satisfaisante du facteur résiduel : V en 4 (*d*) et 3 V+3 Ta en 6 (*g*). Avec un facteur de diffusion moyen pour les atomes métalliques placés en *g*, le calcul aboutit alors à R = 0,03 (tableau I).

$V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$ et $V_3Nb_2Si_3$ ont donc les mêmes caractéristiques structurales; elles ne diffèrent que par les proportions des deux constituants métalliques dans le site 6 (*g*) : V/Ta = 1 au lieu de V/Nb = 1/2.

LE GERMANIURE $Nb_{10}Ge_7$ OU $Nb_5Ge_{3,5}$. — La constitution du système Nb-Ge a été d'abord précisée par des expériences de diffusion. Le recuit à 1 200°C d'éprouvettes de niobium, revêtues du digermaniure $NbGe_2$, conduit à la formation de deux couches intermédiaires qui ont été analysées à la microsonde électronique :

– la première, adjacente au métal, est constituée de Nb_5Ge_3;

– la seconde, au contact de $NbGe_2$, a une composition uniforme qui correspond à la formule $Nb_{10}Ge_7$.

TABLEAU I

Intensités et distances réticulaires calculées et observées

$Nb_5Ge_{3,5}$

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_{calc}	I_{obs}
1 0 0......	6,727	–	–	–
1 1 0......	3,884	–	–	–
2 0 0......	3,364	3,37	28	15
1 1 1......	3,153	3,157	7	14
0 0 2......	2,699	2,703	110	151
2 1 0......	2,543	2,544	158	141
1 0 2......	2,505	2,505	81	90
2 1 1......	2,300	2,301	762	677
3 0 0......	2,242	2,243	620	527
1 1 2......	2,217	2,215	883	1 000
2 0 2......	2,105	2,103	12	26
2 2 0......	1,942	1,943	9	12
3 1 0......	1,866	–	–	–
2 1 2......	1,851	–	–	–
2 2 1......	1,827	–	–	–
3 1 1......	1,763	1,764	92	109
3 0 2......	1,725	–	–	–
4 0 0......	1,682	1,682	24	17
1 1 3......	1,633	–	–	–
2 2 2......	1,576	1,575	235	211
3 2 0......	1,543	–	–	–
3 1 2......	1,535	1,533	15	10
3 2 1......	1,484	1,484	126	109
2 1 3......	1,469 }	1,467	260	267
4 1 0......	1,468 }			
4 0 2......	1,427	1,426	84	97
4 1 1......	1,416	–	–	–
0 0 4......	1,350 }	1,347	111	146
5 0 0......	1,345 }			

$Ta_{1,5}V_{3,5}Si_3$

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_{calc}	I_{obs}
1 0 0......	6,286	6,30	158	153
1 1 0......	3,629	–	–	–
2 0 0......	3,143	3,143	128	130
1 1 1......	2,922	2,922	365	358
0 0 2......	2,463	2,463	176	189
2 1 0......	2,376	2,376	295	320
1 0 2......	2,293	2,295	206	206
2 1 1......	2,140	2,141	999	1 000
3 0 0......	2,095	2,095	141	133
1 1 2......	2,038	2,038	306	281

Nous avons ensuite homogénéisé à 1 200°C des alliages en poudre de diverses compositions. Leur contrôle par diffraction X a confirmé l'existence du germaniure $Nb_{10}Ge_7$ (tableau II) dont le cliché de poudre ressemble à ceux des phases de type D 8_8, mais avec des différences d'intensités.

Enfin, des cristaux de ce composé ont été préparés par transport chimique en système fermé, dans les conditions opératoires suivantes :

– alliage traité : Nb_6Ge_5;

– agent de transport : I_2 à une concentration de 1,25 mg/cm^3;

– températures : 870°C dans la zone d'évaporation et 950°C dans la zone de dépôt.

L'étude cristallographique montre que le germaniure cristallise dans le système hexagonal avec les caractéristiques $a = b = 7{,}768\,(6)$, $c = 5{,}399\,(3)$; G. R. : $P\,6_3/m\,c\,m$;

Densité mesurée par picnométrie liquide : $d = 8{,}33 \pm 0{,}05$; $Z = 2$, pour la formule $Nb_5Ge_{3,5}$.

Ces résultats suggèrent une structure de type D 8_8 avec l'excès de germanium en insertion dans les sites 2 (*b*).

TABLEAU II

Composition des alliages Nb-Ge

	Formule des alliages				
	Nb_5Ge_3	$Nb_{30}Ge_{19}$	Nb_3Ge_2	$Nb_{10}Ge_7$	Nb_5Ge_4
Phases présentes.....	Nb_5Ge_3 (D 8_m)	Nb_5Ge_3,	Nb_5Ge_3,	$Nb_{10}Ge_7$	$Nb_{10}Ge_7$,
	–	$Nb_{10}Ge_7$	$Nb_{10}Ge_7$	–	$NbGe_2$

A partir des intensités mesurées sur cliché de poudre, l'hypothèse de cette distribution : 6 Nb en 6 (*g*), 4 Nb en 4 (*d*), 6 Ge en 6 (*g*) et 1 Ge en 2 (*b*), conduit au facteur résiduel : R = 0,14 (tableau I).

C'est le plus satisfaisant de tous les remplissages que nous avons envisagés en supposant d'autres formules : Nb_5Ge_3, Nb_3Ge_2 et Nb_5Ge_4.

Une détermination complète de la structure est en cours et devrait confirmer la solution retenue.

CONCLUSION. — Cette étude fait ressortir deux nouvelles possibilités d'adaptation de la structure de type D 8_8, dans :

— des phases ternaires, comme $V_{3,5}Ta_{1,5}Si_3$ et $V_3Nb_2Si_3$, où le plus petit des métaux se réserve les sites 4 (*d*) et forme ainsi des chaînes d'atomes identiques;

— le germaniure $Nb_5Ge_{3,5}$, où l'excès de germanium occupe la moitié des sites disponibles 2 (*b*), et qui vient s'ajouter à des phases déjà connues, comme Ti_5Ga_4 et Nb_5Ga_4, à structure « saturée ».

Les différences de composition relevées entre les deux ternaires, aussi bien qu'entre Nb_5Ga_4 et $Nb_5Ge_{3,5}$, montrent l'intervention de facteurs électroniques dans la stabilité de ces édifices.

(*) Séance du 27 septembre 1976.

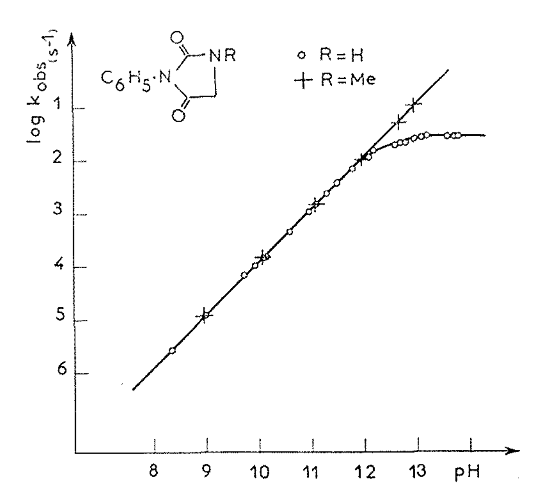
(1) J. STEINMETZ, B. MALAMAN, J. M. ALBRECHT et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 823.
(2) H. SCHACHNER, E. CERWENKA et H. NOWOTNY, *Monatsh. Chem.*, 85, 1954, p. 245.
(3) M. PÖTZSCHKE et K. SCHUBERT, *Z. Metallkde*, 53, 1962, p. 474.
(4) H. G. MEISSNER et K. SCHUBERT, *Z. Metallkde.*, 56, 1965, p. 475.
(5) W. RIEGER et E. PARTHE, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 456.
(6) H. NOWOTNY, A. W. SEARCY et J. E. ORR, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 677.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de l'hydrolyse alcaline d'une série de phényl-3 hydantoïnes.* Note (*) de MM. **Michel Bergon** et **Jean-Pierre Calmon**, présentée par M. Georges Champetier.

Des résultats cinétiques montrent que l'hydrolyse alcaline de phényl-3 imidazolidinediones-2.4 conduit aux acides hydantoïques correspondants par ouverture du cycle du complexe tétraédrique, obtenu par attaque nucléophile de l'ion OH^- sur l'un des carbonyles du substrat.

Dans le cadre d'une étude du comportement dynamique en milieu aqueux de certains dérivés de l'hydantoïne, fongicides pour certains d'entre eux [1], nous avons été amenés à élucider le mécanisme d'hydrolyse alcaline d'une série de phényl-3 imidazolidinediones-2.4.



Influence de l'ionisation sur la vitesse d'hydrolyse, à 25°C, des phényl-3 hydantoïnes en fonction du pH.

L'étude cinétique réalisée à 25°C par spectrophotométrie ultraviolette montre que la vitesse est du premier ordre par rapport à l'hydantoïne. Nous rapportons dans cette Note les principaux résultats qui permettent de préciser le schéma réactionnel.

1. Les graphes $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ présentent deux parties : une portion linéaire de pente un dans la région de pH 8 à 12 suivie d'un palier dans la zone des pH élevés. L'allure de ces courbes suggère l'ionisation du substrat avec formation d'un anion non réactif. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de palier dans le cas de l'hydrolyse de la méthyl-1 phényl-3 hydantoïne non ionisable (*fig.*).

2. L'ouverture du cycle hydantoïque est caractérisée par l'absence de catalyse générale, acide ou basique, dans les solutions tampons : chlorhydrate de triéthylamine, carbonate, borax, tri-hydroxyméthylaminométhane.

Ces résultats permettent d'avancer le schéma réactionnel d'hydrolyse suivant :

$$XC_6H_4\text{-N(CO-NH-CH}_2\text{-CO)} \underset{}{\overset{K_a}{\rightleftharpoons}} XC_6H_4\text{-N(CO-}\overset{\ominus}{N}\text{-CH}_2\text{-CO)}$$

$$\downarrow k_1 OH^- \quad \uparrow k_{-1}$$

$$XC_6H_4\text{-N(CO-NH-CH}_2\text{-C(}O^{\ominus}\text{)(OH))} \xrightarrow{k_2} XC_6H_4\text{-}\overset{\ominus}{N}\text{-CONH-CH}_2\text{COOH} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} XC_6H_4\text{-NH-CONHCH}_2\text{COO}^{\ominus}$$

Pour la phényl-3 hydantoïne, l'expression numérique de la loi de vitesse

$$k_{obs}\left(1+\frac{K_a}{a_H}\right)=\frac{k_1 k_2}{k_{-1}+k_2}[OH^-]$$

est

$$k_{obs}\left(1+\frac{4.10^{-13}}{a_H}\right)=0{,}73[OH^-].$$

Le pK_a de 12,4 déterminé à partir de cette équation est en bon accord avec celui obtenu par spectrophotométrie, $pK_a = 12{,}6$.

TABLEAU

Effets de substituant sur l'hydrolyse alcaline des phényl-3 hydantoïnes

X	pK_a	$10^2.k_{obs}$ (s^{-1}) (sur le palier)	$k_{OH}.s^{-1}.mole^{-1}.l$	ΔS^{*} cal.mole^{-1}.d^{-1} pour $[OH^-] = 2.10^{-3}$ N
p-MeO	12,5	3,10	0,64	− 32,3
H	12,4	3,00	0,73	− 30,2
m-Cl	12,2	4,50	1,62	− 29,8
m-NO_2	12,1	6,50	3,13	− 31,0
p-NO_2	12,2	8,70	4,22	− 22,2

Toutefois ces résultats ne permettent pas de déterminer l'étape lente de la réaction; néanmoins, certains arguments sont en faveur d'une addition lente de l'ion OH^- (tableau).

a. Les effets de substituant sur la constante de vitesse bimoléculaire $k_{OH} = k_{obs}/[OH^-]$, mesurée pour chaque composé dans la zone de pH où $a_H \gg K_a$, sont corrélés par l'équation de Hammett :

$$\log k_{OH} = 0{,}80\,\rho - 0{,}05 \qquad (r = 0{,}984).$$

Le paramètre ρ est du même ordre de grandeur que ceux observés pour les hydrolyses alcalines des acétanilides (ρ = 1,0) ([2]) et des trifluoro-2.2.2 N-méthyl acétanilides (ρ = 1,18) ([3]) pour lesquelles l'attaque de l'ion OH^- sur le carbonyle est déterminante.

b. L'effet isotopique $k_{OH^-}/k_{OD^-} = 0,75$, mesuré dans la soude $1,5.10^{-3}$ N pour la phényl-3-hydantoïne, s'explique par la plus grande nucléophilie de OD^- par rapport à OH^-. Une décomposition lente de l'intermédiaire devrait conduire à un effet isotopique supérieur ou égal à un puisqu'il résulte du produit d'un effet de 1,13, évalué par Bunton et Shiner [4] pour l'équilibre d'addition de OH^- sur le carbonyle, et d'environ un pour l'étape d'ouverture du cycle qui ne met en jeu que la rupture de la liaison C—N.

c. Les valeurs fortement négatives de l'entropie d'activation sont en accord avec une attaque lente de l'ion hydroxyle sur le carbonyle.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(1) A. Fujinami, N. Tottori, T. Kato et N. Kameda, *Agr. Biol. Chem.*, 36, 1972, p. 1623.
(2) M. L. Bender et R. J. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4183.
(3) L. D. Kershner et R. L. Schowen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2014.
(4) C. A. Bunton et V. J. Shiner Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 42.

Institut national polytechnique de Toulouse,
École nationale supérieure agronomique,
Laboratoire de Chimie organique biologique
et de Physicochimie du sol,
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction du bromure d'éthyl-magnésium et de trithiocarbonates allyliques*. Note (*) de Mlle **Monique Saquet**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons montré qu'à − 35°C dans le THF et en présence d'un agent de méthylation, il est possible d'isoler le dérivé méthylé du carbanion magnésié formé par addition thiophile d'un réactif de Grignard sur un trithiocarbonate allylique; à plus haute température ce carbanion magnésié se réarrange par sigmatropie [2.3] et nous avons analysé le mélange des produits obtenus.

Dans le cadre général d'une étude systématique des réactions d'additions thiophile et carbophile des réactifs de Grignard sur les composés thiocarbonylés [(1) à (5)], nous abordons ici l'examen de la réaction des organomagnésiens et des trithiocarbonates. Aucune étude de cette réaction ne semble avoir été entreprise. Plusieurs auteurs ont signalé la formation de produits résultant d'une addition thiophile de réactifs divers sur quelques trithiocarbonates [(6) à (9)].

Nos travaux antérieurs (4) nous ont conduite à examiner plus particulièrement le cas des trithiocarbonates allyliques. Par réaction du trithiocarbonate d'éthyle et de prényle **1** et du bromure d'éthyl-magnésium, nous observons, comme à partir des dithioesters [(2), (3), (4)], l'addition thiophile du réactif de Grignard sur la double liaison thiocarbonylée. Mais contrairement au résultat obtenu à partir des dithioesters S-allyliques (4) il est possible, à −35°C, de piéger par méthylation le carbanion magnésié **2** et d'obtenir avec un bon rendement l'orthotrithioacétate **3**; ce carbanion stabilisé par trois atomes de soufre ne subit pas à −35°C le réarrangement par sigmatropie [2.3]; cette stabilité est comparable à celle du carbanion lithié **4** qui ne se transpose pas à −65°C (10). Le composé **3** est instable thermiquement, sur colonne de CPV il subit partiellement la perte d'une molécule d'éthyl-mercaptan et l'éthylénique formé donne par thioréarrangement de Claisen le dithioester **5** (schéma I).

$C=S$ SC_2H_5 1 $+ C_2H_5MgBr$ $\xrightarrow[-35]{THF}$ SC_2H_5, $C-MgBr$, SC_2H_5 2 $\xrightarrow{ICH_3}$ SC_2H_5, $C-CH_3$, SC_2H_5 3 $\xrightarrow{CPV}$ S, $C-SC_2H_5$ 5; S, C-Li, R, S-CH$_3$, O 4

Schéma I

Ce n'est qu'à partir de −20°C que le carbanion magnésié **2** subit avec un bon rendement le réarrangement sigmatropique [2.3]; les principaux produits alors isolés sont le thiol **9** et le sulfure **10** dont nous interprétons la formation (schéma II) par élimination

2 $\xrightarrow{\sigma[2,3]}$ $C(SC_2H_5)(SMgBr)(SC_2H_5)$ 6 $\xrightarrow{-C_2H_5SMgBr}$ $C=S$, SC_2H_5 7 $\xrightarrow[\text{cf. ref}^{(3)}]{\text{plusieurs étapes}}$ $C=S$, C_2H_5 8 $\xrightarrow[\text{2/ } H_2O \text{ ou } ICH_3]{\text{1/ S-add. ou red.}}$ $CH-SX$, C_2H_5 — 9: $X=H$; 10: $X=C_2H_5$; 11: $X=CH_3$

Schéma II

d'éthylthiolate de magnésium et formation du dithioester **7**, puis addition thiophile du réactif de Grignard sur la thione **8** et réduction compétitive de cette thione, formée à partir du dithioester **7** par un mécanisme que nous avons déjà suggéré (3) et mettant en jeu un carbène intermédiaire.

En présence d'agent de méthylation et vers −20°C, il y a compétition entre l'alkylation du carbanion magnésié **2** et son réarrangement par sigmatropie [2.3] conduisant aux sulfures **10** et **11**. A +25°C, la sigmatropie [2.3] du carbanion **2** est rapide et l'alkylation n'est plus observée. L'élévation de la température semble favoriser la réduction de la thione **8** par rapport à l'addition thiophile du réactif de Grignard sur cette thione.

A toutes températures, mais surtout à partir de −20°C, on observe également la coupure du carbanion **2** en éthylthio alkylthio carbène conduisant à plusieurs produits dont les principaux sont les sulfures **12** à **17** décrits dans le schéma III.

2 → (SMgBr) + $C_2H_5S-\ddot{C}-SC_2H_5$

↓ H_2O ou ICH_3 ; 12 : X=H ; 13 : X=CH_3

1/ C_2H_5MgBr ; 2/ H_2O ou ICH_3 → $C_2H_5S-CH(C_2H_5)-SC_2H_5$ (14) ou $C_2H_5S-C(C_2H_5)(CH_3)-SC_2H_5$ (15)

plusieurs étapes (3) → $C_2H_5-CH(SC_2H_5)-C_2H_5$ (16) ou $C_2H_5-CH(SCH_3)-C_2H_5$ (17)

Schéma III

Les pourcentages obtenus en CPV pour les différents produits sont indiqués dans le tableau; de nombreux sous-produits mineurs ont été isolés et identifiés; leur formation peut s'interpréter, à partir des intermédiaires réactionnels proposés dans les schémas II et III et dans nos travaux antérieurs (3), par des réactions d'attaque par espèces nucléophiles présentes dans le milieu, d'insertion intramoléculaire, de réduction, ou d'addition thiophile suivies d'hydrolyse ou de méthylation.

La même réaction effectuée à +25°C à partir du trithiocarbonate de méthyle et de prényle **18** ou du trithiocarbonate de phényle et de prényle **19** a conduit aux mêmes composés isolés à partir de **1** (le groupement méthylthio ou phénylthio est donc éliminé préférentiellement au groupement éthylthio). En faisant réagir le bromure d'éthylmagnésium et le trithiocarbonate de méthyle et d'allyle **20**, à +25°C et avec méthylation en fin de réaction, nous avons obtenu principalement le méthylthio-4 hexène **21** analogue du produit **11**; les deux méthyles du groupe prényle ne semblent donc jouer aucun rôle d'encombrement stérique dans le déroulement de la réaction.

RSH —(HNa / DMSO)→ RS^-Na^+ —(CS_2)→ $Na^+S^--C(=S)-SR$ —(prényl-Br)→ prényl-S-C(=S)-SR

Schéma IV

Les trithiocarbonates de départ ont été préparés par la méthode de Couturier (11) par traitement dans le diméthylsulfoxyde d'un mercaptan par l'hydrure de sodium, addition d'un excès de sulfure de carbone, puis alkylation par un dérivé halogéné allylique selon le schéma IV.

Modes opératoires. — *Préparation des trithiocarbonates.* — Dans 50 cm³ de diméthylsulfoxyde anhydre, sous azote, on place 1,2 g d'hydrure de sodium pur; on refroidit par un bain d'eau et ajoute 1 équivalent de thiophénol ou d'éthanethiol, ou fait passer un courant de méthylmercaptan et agite jusqu'à obtention d'une solution grise (environ 2 h sont nécessaires). On additionne ensuite un excès de sulfure de carbone, agite pendant 15 mn, puis ajoute 1 équivalent du dérivé halogéné allylique et agite

pendant 1 h à 20°C. On reprend par l'eau, extrait à l'éther, lave l'extrait éthéré à l'eau salée, le sèche sur sulfate de sodium, et évapore le solvant. Le liquide jaune orangé résiduel est distillé sous vide : **1**, trithiocarbonate d'éthyle et de prényle : É 98°C/0,35 mm, Rdt 85 %; **18**, trithiocarbonate de méthyle et de prényle : É 84°C/0,30 mm, Rdt 65 %; **19**, trithiocarbonate de phényle et de prényle : É 151°C/0,25 mm, Rdt 65 %; **20**, trithiocarbonate de méthyle et d'allyle : E 62°C/0,17 mm, Rdt 70 %.

Réaction du bromure d'éthyl-magnésium et d'un trithiocarbonate. — Le bromure d'éthylmagnésium est préparé sous azote à partir de 0,6 g de magnésium en tournures, de 2,73 g de bromure d'éthyle, dans 25 cm^3 de THF anhydre. On refroidit le mélange réactionnel à la température indiquée, qui sera maintenue pendant toute l'expérience.

TABLEAU

Conditions	**1**	**3 + 5**	**9**	**10**	**11**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
– 35°C, ICH_3	11	51	–	4	–	8	4	2	–	–
– 17°C, H_2O	9	–	13	52	–	–	20	–	–	–
– 17°C, ICH_3	4	22	–	26	9	5	–	10	–	–
+ 25°C, H_2O	·	–	44	25	–	–	–	–	19	–
+ 25°C, ICH_3 (*)	–	–	–	5	47	28	–	4	–	13

(*) En fin de réaction.

On ajoute éventuellement 6 équivalents d'iodure de méthyle, puis 1 équivalent de trithiocarbonate, et agite pendant 3 h. On additionne alors un mélange eau-THF et agite pendant 1 h. On reprend par l'eau, extrait à l'éther; la phase organique est lavée à l'eau salée et séchée sur sulfate de sodium; le solvant est évaporé sous ~ 100 mmHg à ~ 30°C. Le résidu liquide (environ 1 g) est analysé en CPV.

Certains composés sont décrits : **10** et **11** ([4]), **12** ([12]), **13** ([13]), **15** ([14]), **14**, **16** et **17** ([3]); les autres composés ont été identifiés par microanalyse, spectres de RMN et de masse.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées au moyen d'un appareil « Aérograph A 90 P », vers 150°C, sur colonne de silicone SE 30 à 25 % sur « chromosorb WAW 45/60 » de 4 m, ou sur colonne DC 550 à 5 % sur « chromosorb GAW 60/80 » de 3 m, le gaz porteur étant l'hydrogène.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 D ».

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil « Varian CH 5 », à 70 eV.

Les microanalyses ont été effectuées par le S.C.M. du C.N.R.S.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

([1]) D. PAQUER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1439.
([2]) L. LEGER et M. SAQUET, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 695.
([3]) L. LEGER et M. SAQUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 657.
([4]) L. LEGER, M. SAQUET, A. THUILLIER et S. JULIA, *J. Organometall. Chem.*, 96, 1975, p. 313.
([5]) S. MASSON, M. SAQUET et A. THUILLIER, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 4179.
([6]) S. PROSKOW, U. S. Patent, 3, 117, 985, 1964; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, 10549 *f*.
([7]) P. BEAK et J. W. WORLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 597.

(8) D. Seebach, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 487.
(9) P. Beak, J. Yamamoto et C. J. Upton, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 3052.
(10) C. Huynh, V. Ratovelomanana et S. Julia, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1231.
(11) R. Couturier, *Thèse*, Caen, 1970, p. 28.
(12) K. Takabe, T. Katagiri et J. Tanaka, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4805.
(13) A. A. Oswald, K. Griesbaum, W. A. Thaler et B. E. Hudson Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3897.
(14) J. M. Lancette et A. Lachance, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 859.

E.R.A. 391,
Département de Chimie,
Université,
14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la configuration et de la conformation sur la réactivité d'aminocyclohexanols acétyléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Miocque, Michel Duchon d'Engenières** (†) et Mme **Joëlle Mayrargue**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réactivité d'une série d'aminométhylcyclohexanols acétyléniques est étudiée en fonction de la conformation et de la configuration des diastéréoisomères. Les réactions de la fonction acétylénique diffèrent peu; la pyrolyse des esters acétiques confirme les structures antérieurement proposées; la basicité des azotes varie suffisamment d'un diastéréoisomère à l'autre pour permettre une séparation basée sur les différences de réactivité.

Nous avons décrit ([1]) un groupe d'aminométhylcyclohexanols acétyléniques **1** à **8** et, selon les cas, mis en évidence ou isolé les diastéréoisomères en leur attribuant leurs configurations et conformations.

R'
C
C
$(CH_2)_n$
H
O—H
C
N
R
R
H H

isomère *cis*

H
O
N
R
R
$(CH_2)_n$—C≡C—R'
C
H
H H

isomère *trans*

1	$R = CH_3$,	$R' = H$,	$n = 0$;	**5**	$R = C_2H_5$,	$R' = C_4H_9$,	$n = 0$;
2	$R = CH_3$,	$R' = C_4H_9$,	$n = 0$;	**6**	$R = C_2H_5$,	$R' = C_6H_5$,	$n = 0$;
3	$R = CH_3$,	$R' = C_6H_5$,	$n = 0$;	**7**	$R = CH_3$,	$R' = H$,	$n = 1$;
4	$R = C_2H_5$,	$R' = H$,	$n = 0$;	**8**	$R = C_2H_5$,	$R' = H$,	$n = 1$.

Nous avons étudié ensuite sur des diastéréoisomères isolés la réactivité de chacun des groupements fonctionnels : à côté de nombreuses similitudes, quelques différences dans l'évolution de réactions courantes ont été observées.

RÉACTIVITÉ DE LA TRIPLE LIAISON. — L'hydrogénation catalytique (nickel de Raney, température et pression ordinaires) forme les dérivés saturés avec une égale facilité pour les isomères *cis* et *trans*.

L'hydratation en milieu acide et en présence de sulfate mercurique ([2]) conduit le plus souvent à des mélanges complexes dont la composition ne dépend cependant pas de la configuration des produits de départ :

— l'aminoalcool acétylénique vrai **1** donne l'α-cétol **9** alors que son homologue supérieur **7** engendre le β-cétol **10** facilement déshydraté en cétone éthylénique **11**;

— les autres termes forment des mélanges complexes où les produits d'hydratation sont plus ou moins dégradés. Ainsi à partir des composés **2** et **3** on caractérise, à côté des produits d'hydratation **12** et **13**, les éthyléniques **15** et **16** issus de leur déshydratation.

9 10 11

Les constituants de ces mélanges, repérés en CPV, sont identifiés grâce aux spectres infrarouges (dédoublement des bandes cétoniques et présence de bandes éthyléniques) et de ^{1}H RMN (signal d'un proton oléfinique). Le produit d'hydratation-déshydratation **16** a d'ailleurs été isolé sous forme de chlorhydrate.

Pour l'aminoalcool **2**, l'hydratation comporte une possibilité supplémentaire et la CPV montre la formation, à côté de **12** et **15**, d'un troisième composé vraisemblablement l'α-cétol **14**.

Enfin, le produit d'hydratation **13** de l'aminoalcool **3** subit, outre la déshydratation, une désamination. En effet, les produits de réaction comportent une partie non salifiable dont le spectre infrarouge montre une très forte absorption entre 1 580 et 1 690 cm^{-1} et le spectre de ^{1}H RMN plusieurs signaux entre 4 et 6.10^{-6}. Cette désamination est conforme à des observations antérieures ([3]).

H_2O, H_2SO_4/Hg^{2+}

2 ($R = C_4H_9$)
3 ($R = C_6H_5$)

12 ($R = C_4H_9$)
13 ($R = C_6H_5$)

14

15 ($R = C_4H_9$)
16 ($R = C_6H_5$)

Il a été constaté que les acétyléniques vrais **1** et **7** dont la triple liaison est facilement polarisable réagissent à froid, alors que les homologues bisubstitués sont sensibles à l'influence de la configuration. En effet, les isomères *trans* sont hydratés à froid tandis que les isomères *cis* ne peuvent l'être qu'à chaud (90 mn au reflux).

Réactivité de la fonction alcool. — L'estérification par l'anhydride acétique à froid affecte avec une égale facilité les isomères *cis* et *trans*.

L'action du réactif oxychlorure de phosphore-pyridine (élimination de l'OH) aurait dû fournir des résultats différents pour les isomères *cis* et *trans* : en réalité nous avons obtenu dans tous les cas étudiés des mélanges peu significatifs.

17	R = CH_3,	R' = H,	$n = 0$;
18	R = CH_3,	R' = C_4H_9,	$n = 0$;
19	R = CH_3,	R' = C_6H_5,	$n = 0$;
20	R = CH_3,	R' = H,	$n = 1$;
21	R = C_2H_5,	R' = H,	$n = 1$.

Nous avons alors réalisé la pyrolyse des esters acétiques (*cis* élimination) l'isomère *cis* de **18** livre les deux éthyléniques possibles **22** et **23** alors que l'isomère *trans* ne forme que l'éthylénique **23**, seul compatible avec le mécanisme de *cis* élimination.

Dans les deux cas, la CPV et l'analyse spectrographique montrent dans les mélanges obtenus la présence du produit de dégradation **24**.

22 23 24

RÉACTIVITÉ DE L'AZOTE. — Les pK_B des diastéréoisomères isolés **3** *cis* et **3** *trans* établis par colorimétrie des combinaisons avec le dinitro-2.4 phénol en milieu chloroformique selon ([4]), mettent en évidence une basicité nettement supérieure pour l'isomère *trans* ($pK_B = 2,4$) par rapport à l'isomère *cis* ($pK_B = 1,7$).

On peut admettre que dans l'isomère *trans*, la liaison hydrogène entre les fonctions alcool et amine qui forme un pseudocycle à jonction axiale est moins forte que dans la forme *cis* où le pseudocycle est à jonction équatoriale.

La différence de basicité explique les résultats sélectifs observés lors de la quaternarisation par l'iodure de méthyle : les isomères *trans* réagissent beaucoup plus vite que les isomères *cis*.

Le phénomène est spécialement net dans le cas de **4** : le mélange **4** *cis* + **4** *trans* traité à froid, sans solvant, par l'iodure de méthyle livre, en quelques minutes, l'iodométhylate cristallisé de **4** *trans*; par lavage à l'éther on récupère l'aminoalcool **4** *cis* inattaqué et pur.

Ce mode opératoire appliqué aux autres mélanges de diastéréoisomères permet d'isoler dans l'éther de lavage la forme *cis* pure et non attaquée, tandis que le précipité est formé par un mélange des deux iodométhylates (*trans* dominant). La purification de ce mélange d'iodométhylates livre facilement l'iodométhylate *cis*, la forme *trans* étant beaucoup plus soluble.

La salification des aminoalcools par l'acide chlorhydrique est également facile pour les dérivés *cis* et *trans* séparés. Toutefois les chlorhydrates des aminoalcools *trans* sont de loin les plus solubles, ce qui explique l'obtention prépondérante des chlorhydrates d'aminoalcools *cis* par salification des mélanges.

$I^{\ominus}$

25	$R = CH_3$,	$R' = H$,	$n = 0$;
26	$R = CH_3$,	$R' = C_6H_5$,	$n = 0$;
27	$R = C_2H_5$,	$R' = H$,	$n = 0$;
28	$R = C_2H_5$,	$R' = C_6H_5$,	$n = 0$;
29	$R = CH_3$,	$R' = H$	$n = 1$;
30	$R = C_2H_5$,	$R' = H$	$n = 1$.

$Cl^{\ominus}$

31	$R = CH_3$,	$R' = H$,	$n = 0$;
32	$R = CH_3$,	$R' = C_6H_5$,	$n = 0$;
33	$R = CH_3$,	$R' = H$,	$n = 1$;
34	$R = C_2H_5$,	$R' = H$,	$n = 1$.

En résumé, à côté de nombreuses similitudes, les quelques différences de comportement des isomères *cis* et *trans* dans la série étudiée ont permis :

— de confirmer les attributions structurales proposées précédemment [1] (résultats de la pyrolyse des esters, interprétation des différences de basicité);

— de séparer par voie chimique certains diastéréo isomères; cette acquisition présente un intérêt particulier dans le cas de l'amino alcool **4** dont la séparation n'avait pu être menée à bien par les méthodes habituelles de chromatographie sur colonne.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(1) J. Mayrargue, M. Duchon d'Engenières (†) et M. Miocque, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) M. Kucherov, *Chem. Ber.*, 14, 1881, p. 1540.

(3) M. Miocque, M. Duchon d'Engenières (†), O. Lafont et J. Maldonado, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2876.

(4) M. Rumeau et B. Trémillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1053.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie,
rue J.-B.-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques nouveaux marqueurs de spin, dérivés de la* N-*oxy-pyrrolidine.* Note (*) de Mme **Michèle Guyot** et Mlle **Maya Dvolaitzky**, présentée par M. Henri Normant.

Une méthode facile d'accès à des marqueurs de spin insaturés est décrite, par addition d'un organométallique sur une nitrone. Un styrène « marqué » est décrit.

L'utilisation croissante des marqueurs de spin pour l'étude de l'ordre et du mouvement moléculaires d'un grand nombre de systèmes physiques et biologiques [1] nous avait déjà conduites à synthétiser de nouveaux radicaux nitroxydes stables [2]. Dans le cas particulier où les molécules que l'on veut marquer sont instables sous l'action des divers réactifs qui donnent accès à la formation d'un nitroxyde, il peut être intéressant de les introduire directement sur un radical préformé ou sur un précurseur qui peut être transformé en nitroxyde par une méthode douce.

Au cours de nos études physicochimiques qui demandaient la préparation d'un polymère paramagnétique nous avons été conduites à tenter une synthèse de styrène « marqué ».

Une méthode récente, décrite par Keana et Lee [3] aurait du permettre de préparer la 2-styryl-2.4.4-triméthyl-N-oxyl oxazolidine **9** *b*.

Le principe de cette synthèse (voie *a*) repose sur l'oxydation par l'acide *m*-chloroperbenzoïque de l'oxazoline **1** en oxaziridine **2** laquelle est isomérisée en nitrone **5** qui est condensée avec un réactif de Grignard approprié.

Lors de ces diverses étapes, nous nous sommes heurtées à des problèmes posés par la fragilité du cycle oxazolidine : c'est ainsi que l'oxydation de l'oxazoline **1** conduit déjà, à côté de l'oxaziridine cherchée **2**, à la formation de dérivés ouverts (comme l'indique,

dans le produit brut, la bande C=O ester en infrarouge), parmi lesquels nous avons pu isoler le dérivé nitroso, **3**, liquide bleu, et son dimère cristallisé incolore **4** ([4]) : F 70-72,5° (microcalorimètre DSC 2, « Perkin Elmer »), puis après refroidissement : 66-69°. Infrarouge (KBr) : 1 740 cm^{-1} (C=O). RMN ($CDCl_3$) : $\delta(10^{-6})$ = 1,62 (*s*, 6 H, gem. CH_3); 2,06 (*s*, 3 H, CH_3COO); 4,60 (*s*, 2 H, CH_2O). **3** : Infrarouge ($CDCl_3$) : 1 560 cm^{-1} (N=O; RMN ($CDCl_3$) : $\delta(10^{-6})$ = 1,16 (*s*, 6 H, gem. CH_3); 1,98 (*s*, 3 H, CH_3COO); 4,80 (*s*, 2 H, CH_2O).

Pour tourner les problèmes de l'ouverture du cycle et les difficultés rencontrées dans l'application du schéma expérimental de Keana, nous avons tenté de remplacer le cycle oxazolidine par un système pyrrolidinique plus stable. On sait en effet que la réduction par le zinc dans le chlorure d'ammonium aqueux, suivant Bonnett et coll. ([5]), de la γ-nitro-cétone **11** conduit à la nitrone **6** ([6]). Par ailleurs le composé **11** ([7]) est facilement obtenu par condensation de Michael entre le 2-nitro-propane et la méthylvinylcétone soit à température ordinaire dans la diéthylamine ([8]), soit par le méthylate de sodium dans le méthanol à 60°.

La nitrone **6** peut être condensée avec un organomagnésien ([9]) pour conduire à l'hydroxylamine **8** qui peut être oxydée en nitroxyde dans des conditions douces. Pour mettre au point les conditions expérimentales, nous avons d'abord préparé la N-oxy, 2-phényl-2.5.5-triméthylpyrrolidine **10** *a* : la condensation magnésienne est conduite dans l'éther, sous azote et l'hydroxylamine **8** *a* obtenue est oxydée en présence d'acétate cuivrique ([10]) dans le méthanol aqueux, à pH 9, pour donner **10** *a*, après chromatographie et distillation moléculaire : F 2-3,6° (DSC 2); *m/e* = 204. RMN ($CDCl_3$) de l'hydroxylamine correspondante ([11]) : $\delta(10^{-6})$ = 1,17; 1,20 (6 H); 1,50 (3 H); 1,79 (4 H). Calculé %, $C_{13}H_{18}NO$: C 76,4; H 8,9; N 6,9; trouvé : C 75,9; H 9,0; N 7,2.

Le styrène « marqué » **10** *b* est obtenu d'une manière analogue, mais en effectuant la condensation magnésienne dans le THF ([12]) : *m/e* = 230; RMN ($CDCl_3$) : $\delta(10^{-6})$ = 1,17; 1,20 (6 H); 1,50 (3 H); 1,79 (4 H); 5,08 (3 H, $CH=CH_2$).

Ces résultats montrent qu'il est avantageux de remplacer, dans les marqueurs de spin, le noyau oxazolidine classiquement employé par un cycle pyrrolidine beaucoup moins fragile : ils étaient déjà acquis, quand Keana et coll. ont publié la synthèse de lipides marqués, basée sur les mêmes propriétés du système pyrrolidine-N-oxyl ([13]).

(*) Séance du 4 octobre 1976.

([1]) L. J. Berliner, *Spin Labelling Theory and Applications*, Academic Press, New York, 1975.
([2]) M. Dvolaitzky, C. Taupin et F. Poldy, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 1469.
([3]) J. F. W. Keana et T. D. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1273.
([4]) A. H. Beckett, G. R. Jones et R. T. Coutts, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 1267 et références incluses.
([5]) R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland et Sir A. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2094.
([6]) L. S. Kaminsky et M. Lamchen, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 2295.
([7]) H. Shechter, D. E. Ley et L. Zeldin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3664.
([8]) M. C. Kloetzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2271.
([9]) E. G. Janzen et B. J. Blackburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4481.
([10]) D. H. Johnson, M. A. T. Rogers et G. Trappe, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1093.
([11]) A. Rassat et P. Rey, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 3315.
([12]) J. Cazes, *Comptes rendus*, 147, 1958, p. 1874.
([13]) J. F. W. Keana, T. D. Lee et E. M. Bernard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 3052.

Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence sur les courbes capacité différentielle-potentiel, des perturbations de la structure cristalline superficielle d'une électrode d'or monocristalline* (111), *au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium.* Note (*) de M. **Jean Lecœur**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que l'ensemble des perturbations cristallines superficielles des électrodes monocristallines d'or (111), au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium, ont un comportement électrochimique semblable à celui d'une sphère d'or. Des essais de correction des courbes capacité différentielle-potentiel, pour différents taux de surface perturbée, permettent de définir une méthode originale de détermination du coefficient de rugosité d'une surface monocristalline.

On peut espérer simplifier l'étude de l'interphase électrode métallique solide-solution électrolytique, en utilisant des électrodes monocristallines. Mais la présence de défauts d'ordre et d'irrégularités du réseau cristallin superficiel, et ce malgré les efforts des expérimentateurs pour le rendre aussi régulier que possible, n'a pu jusqu'à maintenant être prise en compte de façon précise.

Une étude de l'évolution des courbes capacité différentielle-potentiel C (E), sur électrodes d'or monocristallines (111) en solutions aqueuses de NaF, effectuée antérieurement ([1]) en liaison avec une étude de la modification de la structure cristalline superficielle des électrodes, laissait présager l'existence d'une microgéométrie initiale à la surface de ces électrodes. Les travaux sont donc repris afin de préciser les conséquences d'une telle observation sur l'interprétation des courbes C (E) obtenues sur électrodes monocristallines d'or (111).

Au cours de cette étude ([1]) nous avions noté que le pic de capacité différentielle, situé vers −0,3 V/(e. c. s.) qui s'accroît au fur et à mesure du « facettage », existait déjà au départ sous forme d'un palier. On expliquait la présence de ce dernier comme étant due à une microgéométrie initiale, impliquant l'existence d'une faible proportion d'orientations superficielles autre que (111). Ce raisonnement se justifie si l'on admet que les parois des défauts superficiels (piqûres, rayures, etc.) provenant des différentes étapes de la préparation de la surface, se comportent, au contact de la solution électrolytique, comme autant de petits condensateurs placés en parallèles et dont les capacités différentielles diffèrent de celle du plan (111). La capacité différentielle de l'ensemble de ces perturbations superficielles s'ajoutent à celle du plan (111), donnant ainsi aux courbes C (E) mesurées un aspect sensiblement différent de celui caractéristique d'un plan (111).

Notons que ce modèle d'interphase, surface solide hétérogène-solution électrolytique, assimilé du point de vue capacitif à une somme de condensateurs placés en parallèle, a déjà été proposé par Frumkin ([2]) et vérifié ultérieurement lors de certains travaux, en particulier ceux relatifs à l'argent polycristallin, effectués par Valette et Hamelin ([3]). L'étude de l'influence sur les courbes C (E), de la présence de microfacettes obtenues par attaques chimiques sur les orientations (111) et (100) du cuivre, ont conduit aussi Maximyuk et Egorov à tenir un raisonnement semblable ([4]).

L'obtention de la capacité différentielle caractéristique d'une orientation cristallographique parfaite, nécessite donc la connaissance de la courbe C (E) correspondant à la partie de surface perturbée.

On peut considérer que les parois des défauts superficiels, tels que les piqûres provenant du polissage électrochimique ou les rayures résultant du polissage mécanique, ont une structure cristalline superficielle totalement hétérogène, c'est-à-dire assimilable à une infinité d'orientations cristallographiques réparties suivant les lois du hasard. Ce modèle de représentation cristalline de la surface est précisément celui que l'on pourrait imaginer pour une électrode sphérique prise dans son intégralité. Il nous a donc paru

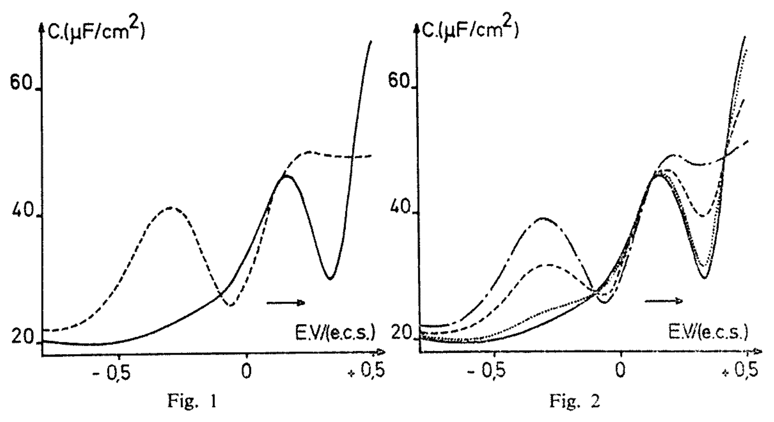


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes C (E) en solution NaF 0,01 M, à 25°C. Vitesse de balayage 10 mV/s, fréquence 12 Hz. ———, monocristal d'or (111); ----, sphère d'or (courbe obtenue par Nguyen Van Huong ([4])).

Fig. 2. — Évolution des courbes C (E) d'une électrode monocristalline (111), lorsqu'on assimile le comportement de la fraction de surface perturbée à celui d'une électrode sphérique. ———, courbe obtenue sur électrode (111) en solution NaF 0,01 M, à 25°C. Vitesse de balayage 10 mV/s, fréquence 12 Hz. Courbes calculées : ...., 90 % de (111) mesurée + 10 % de surface perturbée; ----, 50 % de (111) mesurée + 50 % de surface perturbée; — · —, 10 % de (111) mesurée + 90 % de surface perturbée.

intéressant d'assimiler le comportement électrochimique de l'ensemble des perturbations cristallines de la surface des monocristaux à celui d'une sphère, c'est-à-dire d'utiliser les courbes C (E) obtenues sur sphères d'or dans les mêmes conditions expérimentales, par Nguyen Van Houng ([5]), afin de tenter d'expliquer les phénomènes précédemment décrits.

Le tracé sur un même diagramme (*fig.* 1) des courbes C (E) obtenues en solution aqueuse 0,01 M de NaF, respectivement sur électrode sphérique ([5]) et sur électrode monocristalline d'orientation (111), permet de préciser les régions de la courbe du plan (111) qui sont susceptibles d'être modifiées par la présence de défauts superficiels. Si l'on représente (*fig.* 2) l'évolution de la capacité différentielle en fonction du potentiel d'une électrode (111), pour différent taux de perturbations superficielles ajoutés, on constate qu'il existe une réelle similitude entre ce réseau de courbes C (E) calculé et celui mesuré lors des études précédentes ([1]). On notera seulement que les valeurs de capacité différentielle, plus élevées dans le cas des courbes mesurées, proviennent du fait que l'évolution de la structure cristalline s'accompagne d'une extension simultanée de la surface

de l'électrode, alors que les valeurs de capacité calculées sont toujours ramenées à une surface constante. Notre proposition d'assimiler le comportement électrochimique de l'ensemble des perturbations cristallines superficielles d'un monocristal à celui d'une électrode sphérique, semble donc se justifier. Nous pouvons désormais essayer d'obtenir la capacité différentielle caractéristique de l'orientation cristallographique parfaite (111), en défalquant cette fois des courbes mesurées, la courbe C (E) correspondant à la fraction de surface perturbée (*fig.* 3).

On constate que lorsqu'on atteint 30 % de défauts superficiels, la courbe commence à se déformer de nouveau vers — 0,065 V/(e. c. s.), ce qui semble indiquer une correction excessive. Le pourcentage le plus vraisemblable se situe donc au voisinage de 20 %. Il

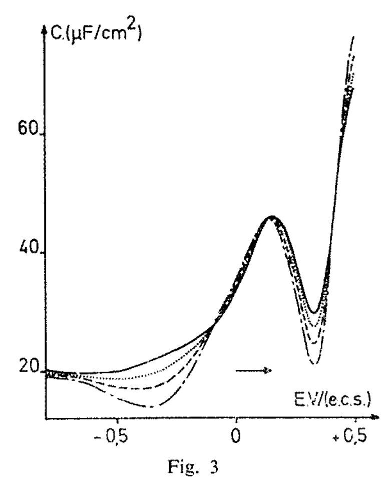


Fig. 3

Fig. 3. — Essais de correction des courbes C (E) d'une électrode monocristalline (111), lorsqu'on assimile le comportement de l'ensemble des défauts superficiels à celui d'une électrode sphérique. ———, courbe obtenue sur électrode (111) en solution NaF 0,01 M, à 25°C. Vitesse de balayage 10 mV/s, fréquence 12 Hz. Courbes calculées : ......, 10 % de surface perturbée; ----, 20 % de surface perturbée; — — —, 30 % de surface perturbée.

est important de noter que ce nouvel aspect de la courbe C (E) du plan (111) de l'or est devenu similaire à celui obtenu, en solution aqueuse de NaF sur les plans (110) et (100) de l'or ([6]), ou (111), (100) et (110) de l'argent ([3]).

Cette méthode de détermination du taux de perturbations cristallines superficielles, nous permet aussi de proposer une valeur de coefficient de rugosité d'une électrode monocristalline. En effet, si l'on exprime la surface réelle sous la forme

$$S_{\text{réelle}} = S_{\text{géométrique}} + \Delta S,$$

avec dans le cas des surfaces monocristallines

$$\Delta S = \Delta S_{(111)} + \Delta S_{\text{défauts}},$$

$\Delta S_{(111)}$ étant la partie d'aire correspondant à l'orientation cristallographique imposée et $\Delta S_{\text{défauts}}$ la partie d'aire perturbée, l'expression du coefficient de rugosité superficielle peut se mettre sous la forme

$$(S_{\text{géométrique}} + \Delta S_{\text{défauts}})/S_{\text{géométrique}} = 1 + (\Delta S_{\text{défauts}}/S_{\text{géométrique}}).$$

Or, le dernier terme de la relation est précisément le taux de perturbation défini par notre méthode, ce qui entraîne pour le coefficient de rugosité superficielle de nos électrodes (111), une valeur de l'ordre de 1,2.

Il est intéressant de remarquer que l'expression « coefficient de rugosité » est prise ici au sens strict, c'est-à-dire que ce coefficient caractérise effectivement la fraction de surface de travail non idéale, alors que, par d'autres méthodes électrochimiques classiques, on est généralement conduit à définir un « coefficient de rugosité apparent » qui recouvre à la fois la rugosité réelle superficielle telle que nous l'avons définie précédemment et l'incertitude sur l'aire idéale de travail de l'électrode.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) J. Lecoeur, C. Sella, J. C. Martin, L. Tertian et J. Deschamps, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 71.
(2) A. N. Frumkin, *J. Res. Inst. Catal.*, Hokkaïdo Univ., 15, 1967, p. 61.
(3) G. Valette et A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 45, 1973, p. 301-319.
(4) I. Maximyuk et L. Y. Egorov, *Couche double et adsorption sur les électrodes solides* (Symposium Tartu., juin 1975, IV, 177).
(5) Nguyen van Huong, *Thèse*, Paris, 1971.
(6) A. Hamelin et J. Lecoeur, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.

Laboratoire d'Électrolyse,
Centre National
de la Recherche Scientifique,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Meudon-Bellevue.*

PHOTOCHIMIE. — *Transfert d'énergie singulet-singulet de divers hydrocarbures aromatiques au ferrocène.* Note (*) de MM. **Édouard Pénigault**, **André M. Braun** et **Jean Faure**, transmise par M. Auguste Rousset.

L'existence d'un transfert d'énergie singulet-singulet de quatre hydrocarbures aromatiques au ferrocène, en solution dans le cyclohexane, est établie par une étude Stern-Volmer. Les constantes de vitesse d'inhibition de la fluorescence de ces hydrocarbures, par le ferrocène, sont calculées. Le mécanisme du transfert dans le système naphtalène-ferrocène est précisé.

Plusieurs travaux ont mis en évidence une inhibition efficace d'états triplets, par le ferrocène, dans des composés organiques servant couramment de photosensibilisateurs [(1) à (3)]. Par contre, l'inhibition d'états singulets par le ferrocène n'a pas fait l'objet, jusqu'à maintenant, d'études similaires. Elle a cependant été mentionnée, à titre de phénomène annexe, dans la photo-oxydation d'un complexe ferrocène-chloroforme (4). Cette oxydation est sensibilisée par le naphtalène et s'accompagne, en milieu solvant chloroforme-éthanol, d'une inhibition de la fluorescence du photosensibilisateur.

Nous avons étudié, par fluorimétrie, des transferts d'énergie singulet-singulet de quelques hydrocarbures aromatiques au ferrocène. L'état fondamental du ferrocène est singulet car ce métallocène est diamagnétique (5).

Nous avons constitué, pour chaque donneur, une série de solutions dans le cyclohexane (produit « Merck » Uvasol) de même concentration en donneur et de concentration régulièrement croissante en ferrocène. Les diverses concentrations utilisées ainsi que la nature des donneurs, sont mentionnées dans le tableau. Le ferrocène et les donneurs, à l'exception du tétracène, sont des produits « Fluka ». Le tétracène est un produit « Ciba-Geigy » non commercialisé. Les solutions d'une même série sont au nombre de 5 à 8. Elles sont dégazées simultanément par cinq cycles congélation-décongélation mettant en œuvre un vide meilleur que 10^{-5} Torr. La concentration du donneur est ajustée de sorte que les solutions aient une densité optique voisine de 0,60 à la longueur d'onde retenue pour l'excitation (l'écart maximal séparant les densités optiques de solutions appartenant à une même série est de 0,013). Toutefois, la densité optique des solutions de tétracène est d'environ 0,25 à cause de la faible solubilité et de la très lente dissolution de ce composé dans le cyclohexane. La solution mère de tétracène a dû être réalisée sous barbotage d'argon pour éviter toute évolution ultérieure.

Par spectrophotométries d'absorption et d'émission, nous avons choisi les longueurs d'onde d'excitation λ_e et de mesure de la fluorescence λ_f, en rendant minimal l'effet de filtre interne du ferrocène. La longueur d'onde retenue pour exciter le donneur est telle que la lumière transmise T, par la solution la plus riche en ferrocène, atteigne au moins 97 % de la lumière incidente dans le cas le moins favorable.

L'étude Stern-Volmer a été conduite à l'aide d'un spectrophotomètre d'émission « Perkin-Elmer » type MPF 2 A. Le rapport des rendements quantiques du processus de fluorescence en absence et en présence d'inhibiteur Q est tel que

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K[Q] \qquad \text{avec} \quad K = k\tau_0,$$

où τ_0 représente la durée de vie du donneur en absence d'inhibiteur et k la constante de vitesse du processus élémentaire d'inhibition.

La détermination expérimentale de Φ_0/Φ en fonction de [Q] a été faite, pour chaque donneur, en identifiant ce rapport à celui des réponses correspondantes du fluorimètre. La concentration du ferrocène a été ajustée dans les solutions de sorte que Φ_0/Φ soit compris entre 1 et 1,25. Dans ce domaine, la linéarité du graphe $\Phi_0/\Phi = f([Q])$ est bonne pour chacun des quatre donneurs étudiés. Nous avons contrôlé que le ferrocène, seul en solution dans le cyclohexane, ne manifeste pas de fluorescence dans les conditions

TABLEAU

Conditions expérimentales et résultats

Donneur	(A)	(B)	λ_e (nm)	λ_f (nm)	T (%)	(C)	τ_0 (ns)	(D)
naphtalène	$2,5.10^{-3}$	$x.10^{-5}$ $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$	310	335	99,5	3 230	96	3,4
phénanthrène	$3,6.10^{-3}$	$x.10^{-4}$ $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$	376	378	97	264	57	0,46
triphénylène	$1,6.10^{-3}$	$0,8\,x.10^{-4}$ $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$	334	366	98,6	417	37	1,1
tétracène	$\sim 2.10^{-5}$	$2\,x.10^{-4}$ $x = 0, 1, 2, 3, 4$	470	542	99,3	254	6,4	4,0

(A) Concentration du donneur ($mole.l^{-1}$); (B) Concentration du ferrocène ($mole.l^{-1}$); (C) K ($l.mole^{-1}$); (D) $k.10^{-10}$ ($l.mole^{-1}.s^{-1}$).

opératoires que nous avons retenues. La connaissance de K jointe à celle de τ_0 [6] nous a permis de calculer, pour chaque donneur, sa constante k de vitesse d'inhibition par le ferrocène. Précisons enfin que toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante et que l'incertitude relative sur k est de l'ordre de 20 %. Les conditions expérimentales et les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Dans la formulation de Stern-Volmer, l'inhibition de la fluorescence est un processus bimoléculaire. Ce processus est contrôlé par la diffusion et il suppose efficace chaque

rencontre accepteur-donneur. Dans cette hypothèse, la constante k_d de vitesse de l'inhibition est donnée par la relation de Debye ([6]) où η est la viscosité dynamique du milieu en poises :

$$k_d = \frac{8\,RT}{2\,000\,\eta}.$$

Pour une solution dans le cyclohexane à 25°C, le calcul donne

$$k_d = 1{,}1\,.\,10^{10}\,l.mole^{-1}.s^{-1}.$$

Cette valeur constitue une limite supérieure de k dans l'hypothèse d'un transfert d'énergie d'origine purement collisionnelle. Nous avons trouvé, pour les constantes de vitesse d'inhibition, des valeurs qui sont du même ordre de grandeur que k_d. En tenant

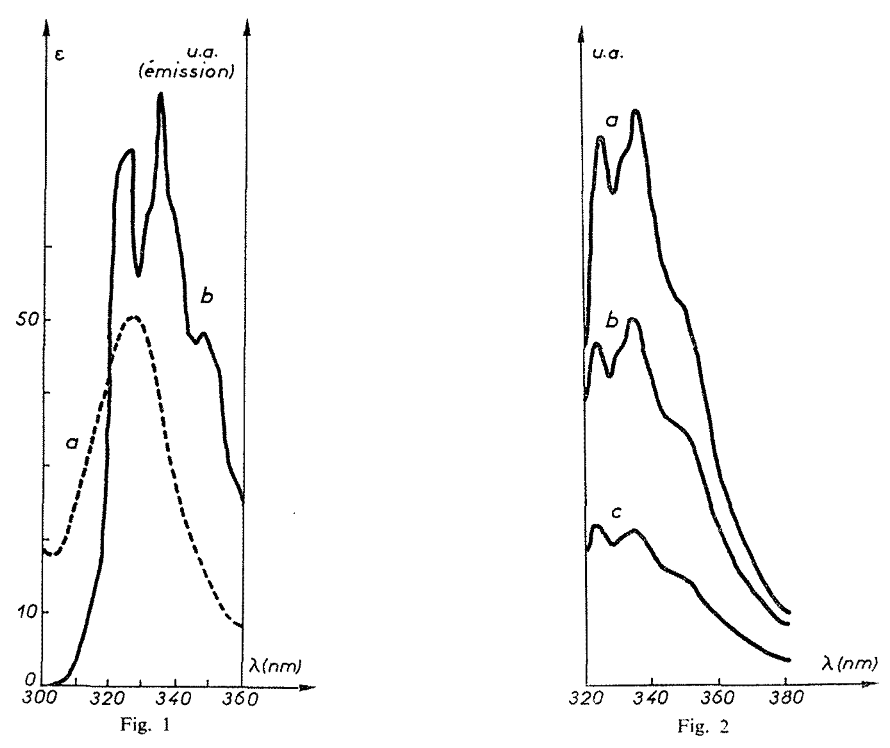


Fig. 1. — *a*, spectre d'absorption du ferrocène; *b*, spectre de fluorescence du naphtalène.

Fig. 2. — Spectres de fluorescence du naphtalène en matrice PMM avec rapport molaire [accepteur]/[donneur] égal à 0 (*a*), 10^{-3} (*b*) et 2.10^{-3} (*c*).

compte de l'incertitude sur les mesures, les constantes k relatives au naphtalène et au tétracène sont supérieures à k_d de manière significative. Il faut donc envisager un autre mode de transfert d'énergie singulet-singulet de ces deux donneurs au ferrocène, en dehors du mode collisionnel.

Le spectre du fluorescence du naphtalène (*fig.* 1) et celui du tétracène, recouvrent le spectre d'absorption du ferrocène. Cette observation est compatible avec un transfert d'énergie par résonance du type Förster. Nous avons cherché à en vérifier l'existence

dans le système naphtalène-ferrocène, pris dans une matrice quasi rigide de polyméta-crylate de méthyle (PMM) pour réduire le plus possible la diffusion. Le solvant utilisé est le chlorure de méthylène. Trois volumes identiques d'une solution mère de PMM (à 15 g pour 50 cm^3 de solvant) sont additionnés d'une même quantité de naphtalène. La quantité de ferrocène ajoutée ensuite est telle que le rapport molaire [ferrocène]/[naphtalène] ait les valeurs suivantes : 0, 10^{-3} et 2.10^{-3}. Chacun des trois ensembles ainsi constitués est soumis à une agitation mécanique et à un dégazage par barbotage d'argon. Ces opérations sont exécutées simultanément et ont pour effet d'augmenter rapidement la viscosité du milieu par évaporation du solvant. Les spectres d'absorption ultraviolets des échantillons très visqueux ainsi obtenus montrent que leur teneur en naphtalène est, à 5 % près, sensiblement la même. La quantité de solvant non éliminée diffère donc peu d'un échantillon à l'autre. Chaque échantillon est ensuite introduit dans un tube de quartz et l'élimination du solvant est poursuivie par exposition contrôlée à un rayonnement infrarouge. Le tube de quartz est enfin placé dans le spectrophotomètre précédent.

Les spectres de fluorescence des trois échantillons sont reproduits dans la figure 2. Ils révèlent que l'inhibition de l'émission du naphtalène, par le ferrocène, se maintient dans un milieu très visqueux qui est quasi rigide. Il est vraisemblable qu'il en serait de même pour les homologues supérieurs du naphatalène que nous avons étudiés, précédemment, en solution dans le cyclohexane. En effet, les spectres de fluorescence de ces hydrocarbures recouvrent aussi le spectre d'absorption du ferrocène.

Nous avons établi l'existence d'un transfert d'excitation électronique de type singulet-singulet entre quatre hydrocarbures aromatiques et le ferrocène, en solution dans le cyclohexane. Les constantes de vitesse de l'inhibition des états excités ont été déterminées. Nos observations qualitatives ont montré que le transfert d'énergie du naphtalène au ferrocène est assuré essentiellement par un mécanisme de résonance à grande distance du type Förster.

La partie expérimentale de notre étude a été réalisée grâce à la Société « Ciba-Geigy » de Bâle qui a mis ses installations à notre disposition.

(*) Séance du 27 septembre 1976.

(¹) A. J. Fry, R. S. H. Liu et G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, (21), 1966, p. 4781.
(²) R. B. Cundall, G. B. Evans et E. J. Land, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3982.
(³) M. Kikuchi, K. Kikuchi et H. Kokubun, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, (6), 1974, p. 1331.
(⁴) O. Traverso, F. Scandola et V. Carassiti, *Inorg. Chim. Acta*, 6, (3), 1972, p. 471.
(⁵) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whitting et R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, (8), 1952, p. 2125.
(⁶) S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1973, p. 55.

Laboratoire de Photochimie générale,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S., n° 386,
École supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Influence de tiers éléments dans le fer sur la constitution des couches formées par des couples de diffusion* Zn/Fe. Note (*) de MM. **Albert Ferrier** et **Francisco Galdon**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie les composés Γ, δ_1 et ζ formés par diffusion de zinc et de fer ou d'un alliage binaire de fer. Dans le cas d'un fer pur et allié d'aluminium ou de carbone, on observe deux composés Γ : Γ_1 et Γ_2; en présence de phosphore ou de silicium dans le fer Γ_1 n'apparaît pas. Généralement δ_1 présente deux zones δ_{1K} et δ_{1p}. Après de longues durées de diffusion l'épaisseur de δ_{1p} décroît ou s'annule mais en présence de carbone, phosphore ou silicium, elle croît de façon continue.

Il est connu que, dans les conditions ordinaires de la galvanisation à chaud de l'acier, la réaction entre le fer et le zinc se fait, soit par un processus de diffusion, soit par un processus de dissolution ([1]), ce qui peut conduire, pour des conditions de fabrication apparemment identiques, à des revêtements de structures et d'épaisseurs différentes.

TABLEAU

Épaisseur des couches d'alliage Fe-Zn *en fonction des éléments d'addition pour deux durées de diffusion à* 400°C

	Épaisseurs après 2 h de diffusion (μ)					Épaisseurs après 72 h de diffusion (μ)				
	Γ		δ_1			Γ		δ_1		
	Γ_1	Γ_2	δ_{1K}	δ_{1p}	ζ	Γ_1	Γ_2	δ_{1K}	δ_{1p}	ζ
Fer pur	4	≦ 1	≦ 1	37	34	3	7	225	≦ 1	170
Fe-Al	4	≦ 1	≦ 1	38	31	3	8	223	28	123
Fe-C	4	≦ 1	≦ 1	36	32	4	7	132	213	116
Fe-Si		≦ 1	31	18	39	0	4	156	188	126
Fe-P		≦ 1	26	23	39	0	9	188	148	159

On sait aussi, par des observations faites en simulant les conditions industrielles, que la composition de l'acier détermine le type de réaction ([2]) et a une influence sur la prise totale de zinc (zinc pur et alliages de zinc [([2]), ([3]), ([4])]). Cependant, on ne sait pas encore dans quelle mesure la composition de l'acier peut avoir une influence sur les couches d'alliages Fe-Zn constituées par diffusion.

La présente étude a été entreprise afin de déterminer, à l'aide d'alliages binaires, l'influence d'éléments présents dans les aciers ordinaires sur la structure des couches Fe-Zn lorsque la réaction progresse par diffusion. Cette condition a été imposée en expérimentant à 400°C à l'état solide, sur des couples de diffusion. On a étudié les couples Zn/Fe, Zn/Fe 0,07 % Al, Zn/Fe 0,2 % C, Zn/Fe 0,2 % Si, Zn/Fe 0,09 % P. Le zinc était de pureté ≧ 99,995 % (qualité Z 9). Le fer contenait les impuretés suivantes : 0,002 % C, < 0,001 % Si, 0,003 % P, 0,003 % Al, 0,005 % S, 0,002 % N_2, 0,01 % O_2; dans les alliages binaires, le niveau des impuretés était du même ordre que dans le fer; le niveau d'oxygène

était plus bas dans les binaires Fe-Al et Fe-C : 0,003 % O_2. Toutes les compositions sont exprimées en masse. Les couches de diffusion obtenues ont été observées micrographiquement et la composition des phases a été mesurée au moyen de la microsonde électronique.

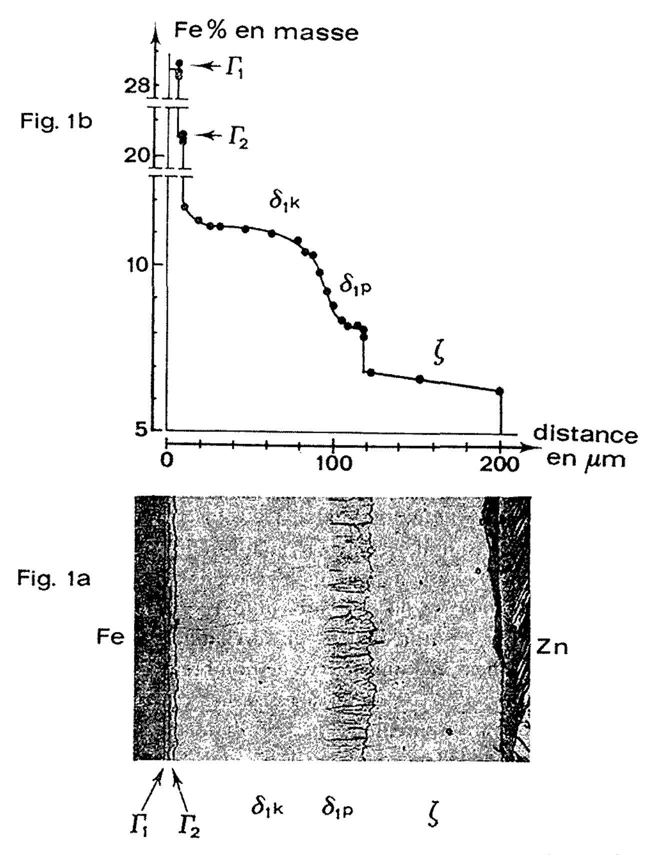


Fig. 1. — Coupe micrographique et profil de concentration en fer d'un couple Zn/Fe ayant diffusé 16 h à 400°C.

La figure 1 *a* représente une coupe métallographique d'un couple Fe/Zn après une diffusion de 16 h. En regard (*fig.* 1 *b*), est portée la concentration du fer en fonction de la distance à l'interface Fe/Γ. On retrouve les phases du diagramme d'équilibre Γ, δ_1 et ζ ([5]), cependant on observe dans Γ un dédoublement correspondant à deux concentrations moyennes du fer : 29 %, Γ_1 et 21 %, Γ_2, ce qui est en accord avec les travaux d'autres chercheurs [([6]) et ([7])]. De même, en accord avec Onishi, Wakamatsu et Miura ([6]), on peut distinguer dans δ_1 une partie compacte riche en fer, 11 % Fe environ, δ_{1K}, et une partie fissurée pauvre en fer, 8 % Fe environ, δ_{1p}, mais la séparation entre δ_{1K} et δ_{1p} n'est pas nette, bien que Ghoniem et Löhberg ([8]) aient proposé de considérer δ_{1K} et δ_{1p} comme deux phases distinctes.

L'influence des additions sur l'épaisseur et la structure des composés Fe-Zn pour deux durées de traitement (2 et 72 h) est donnée dans le tableau.

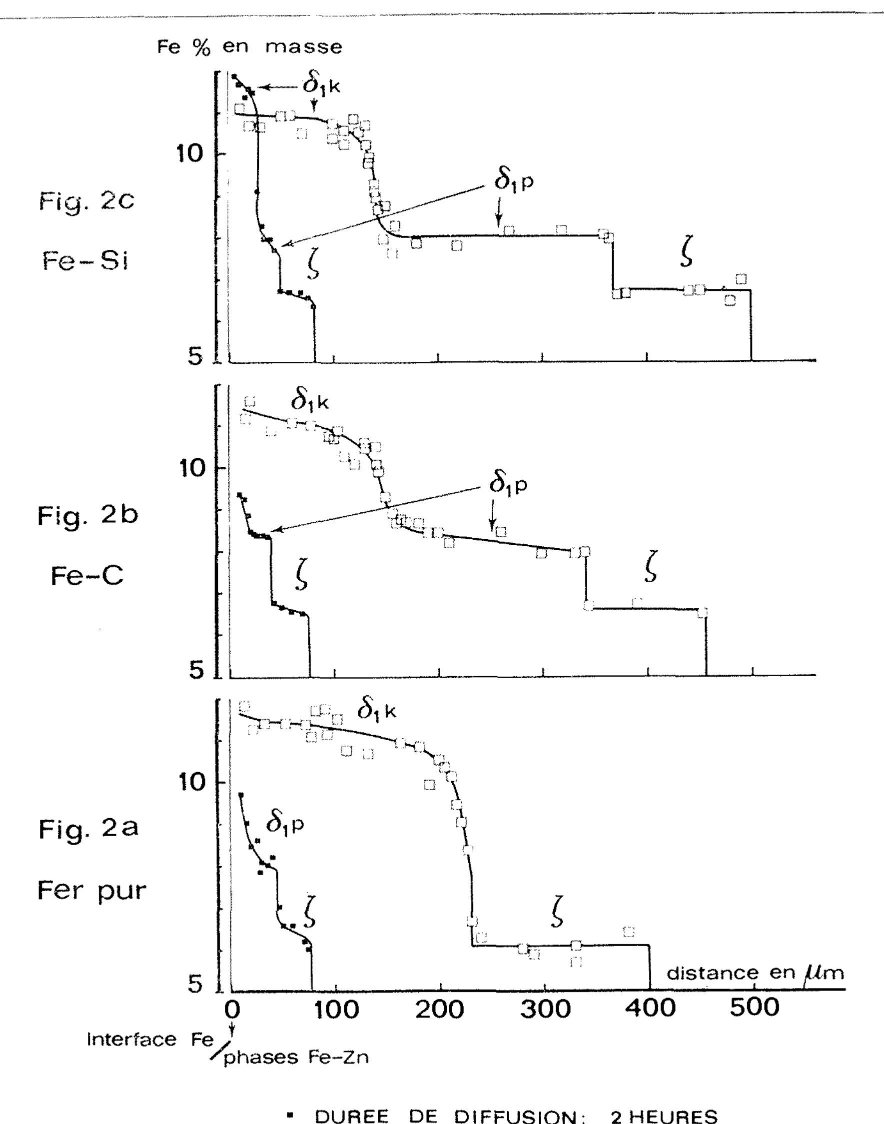


Fig. 2. — Profils de concentration caractéristiques dans les phases δ_1 et ζ.

On obtient trois groupes de résultats caractérisés par les profils de concentration dans les composés Fe-Zn (représentés sur la figure 2 pour les phases δ_1 et ζ seulement) :

— fer pur ou Fe-Al : Γ_1 et Γ_2 sont présents, δ_{1K} est quasi absent aux courtes durées et son épaisseur croît avec le temps, celle de δ_{1p} par contre décroît entre des traitements de durée de 2 et 72 h;

— Fe-C : Γ_1 et Γ_2 sont présents, δ_{1K} est quasi absent aux courtes durées et son épaisseur ainsi que celle de δ_{1p} croissent avec le temps;

– Fe-Si ou Fe-P : Γ_1 est absent, même aux longues durées, δ_{1K} et δ_{1p} sont présents aux courtes durées et leurs épaisseurs croissent avec le temps.

On n'observe pas d'influence spectaculaire des éléments d'addition sur la phase ζ, mais on a noté la présence d'îlots de phase ζ dans δ_{1p} si l'on ajoute du silicium ou du phosphore au fer. De plus, dans le cas où du carbone, du silicium ou du phosphore sont présents dans le fer, on a constaté que l'interface ζ/δ_1 est perturbé.

Certaines additions ont donc principalement pour effet :

– de favoriser le développement de δ_{1p} (cas du carbone, du silicium et du phosphore);

– d'inhiber la formation de Γ_1 (cas du silicium et du phosphore).

D'après nos résultats : disparition progressive de δ_{1p} au profit de δ_{1K} dans le cas du fer pur et, au contraire, développement continu de δ_{1p} dans le cas de certains binaires, il apparaît que δ_{1p} est un composé transitoire, susceptible d'être stabilisé par certains éléments (C, Si, P) selon un mécanisme qui reste à éclaircir. De très faibles quantités de résiduels peuvent être suffisantes pour stabiliser δ_{1p} puisque Onishi ([6]), expérimentant sur du fer pur à 99 % (au lieu de 99,97 % dans notre cas) a observé un développement continu de δ_{1p}.

Pour ce qui concerne la phase Γ, nos résultats sont en accord avec ceux d'Onishi ([6]) et ceux de Bastin, Van Loo et Rieck ([7]); ils confirment l'existence des phases Γ_1 et Γ_2 qui n'ont pas été distinguées dans le diagramme proposé par Hansen ([5]). De plus, nos résultats montrent que la présence de silicium ou de phosphore inhibe la formation de Γ_1.

Ainsi, la présente étude montre que, même en imposant un régime de diffusion, la constitution des couches d'alliages fer-zinc est notablement influencée par la présence de silicium ou de phosphore et, à un moindre degré, par la présence de carbone.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

([1]) D. Horstmann et F. K. Peters, *Stahl und Eisen*, 90, 1970, p. 1106-1161.
([2]) D. Horstmann, *Stahl und Eisen*, 80, 1960, p. 1531.
([3]) T. Gladman, B. Holmes et F. B. Pickering, *J. Iron Steel Inst.*, 211, 1973, p. 765.
([4]) N. Dreulle et P. Dreulle, *Rev. Métall.*, 72, 1975, p. 61.
([5]) M. Hansen et K. Anderko, McGraw-Hill, London, 1958, p. 737.
([6]) M. Onishi, Y. Wakamatsu et H. Miura, *Trans. J.I.M.*, 15, 1974, p. 331.
([7]) G. F. Bastin, F. J. J. Van Loo et G. D. Rieck, *Z. Metallk.*, 65, 1974, p. 656.
([8]) M. S. Ghoniem et K. Löhberg, *Metall.*, 25, 1972, p. 1026.

Institut de Recherches de la Sidérurgie française, I.R.S.I.D.,
185, *rue du Président-Roosevelt,*
78104 *Saint-Germain-en-Laye.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude du pouvoir émulsifiant de copolymères séquencés poly [styrène-b-(styrène-alt-anhydride maléique)]*. Note (*) de MM. **Roland Reeb** et **Gérard Riess**, présentée par M. Georges Champetier.

L'effet émulsifiant de copolymères séquencés hydrophobe-hydrophile a été confirmé dans le cas des poly[styrène-*b*-(styrène-alt-anhydride maléique)]. Ces copolymères comportant une séquence hydrophile du type anionique formée de copolymère alterné styrène-anhydride maléique hydrolysé ou neutralisé se sont révélés comme étant très efficaces pour obtenir des émulsions huile/eau, pour lesquels on a étudié la viscosité, la stabilité et l'inversion de phase.

Un certain nombre de publications ont permis de démontrer le pouvoir émulsifiant des copolymères séquencés et greffés dans le cas d'émulsions huile dans huile [(1)-(2)], eau dans eau (3) et huile dans eau [(4)-(5)]. Dans ce dernier cas, les copolymères comportent une séquence hydrophile et une séquence hydrophobe. Une étude détaillée a ainsi pu être effectuée sur les émulsions huile/eau et eau/huile préparées à l'aide de copolymères séquencés poly (styrène-*b*-oxyde d'éthylène) [(4)-(5)]. Pour de tels copolymères comportant une séquence hydrophile polyoxyéthylène, donc du type *non ionique*, différentes corrélations ont pu être établies entre les propriétés des émulsions (viscosité, stabilité, inversion de phase, taille des particules) et les caractéristiques moléculaires du copolymère (masse moléculaire, composition, structure).

Une étude similaire a été abordée récemment par Gallot et coll. [(6)-(7)] en mettant en œuvre des copolymères séquencés ou greffés à base de polyvinyl-2-pyridinium, c'est-à-dire des produits comportant une séquence hydrophile du type *cationique*.

Pour compléter ces recherches, il nous a paru intéressant de mettre en évidence le pouvoir émulsifiant de copolymères ayant une séquence hydrophile du type *anionique*. Dans ce but, nous avons étudié plus particulièrement les émulsions préparées à l'aide de copolymère séquencé poly [styrène-*b*-(styrène-alt-anhydride maléique)] (Cop PS-SAM), dont la structure peut être schématisée comme suit :

$$\left(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}-\right)_n\left(-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}-\overset{}{CH}-\overset{}{CH}-\right)_m \quad \text{(CH–CH : } -C(=O)-O-C(=O)- \text{ cycle anhydride)}$$

PS SAM

Un tel copolymère comporte par conséquent une séquence hydrophobe PS, soluble dans les solvants organiques tel que le benzène, et une séquence hydrophile obtenue après hydrolyse ou salification des fonctions anhydride du SAM.

Synthèse et caractéristiques des copolymères séquencés. — Pour préparer des Cop PS-SAM on peut faire appel, soit à la méthode préconisée par Seymour (8), soit de préférence à la synthèse du type anionique-radicalaire [(9)-(10)]. Cette technique consiste à préparer dans un premier stade des promoteurs macromoléculaires peroxydiques ou azoïques par désactivation adéquate de polystyrène anionique « vivant ». De tels promoteurs permettent de synthétiser des Cop PS-SAM en amorçant dans un deuxième stade la copolymérisation par voie radicalaire du styrène et de l'anhydride maléique. Cette copolymérisation conduit à une séquence formée par du copolymère alterné poly(styrène-alt-anhydride maléique) (SAM).

Les détails opératoires de la synthèse, du fractionnement et de la caractérisation de copolymères séquencés Cop PS-SAM ont été décrits par ailleurs ([11]). Notons simplement que par extraction du mélange réactionnel au benzène, puis à l'acétone, on obtient une fraction enrichie en Cop PS-SAM dont la teneur en PS est de 6,7 %.

Suivant les techniques décrites par ailleurs ([11]), ce copolymère peut être soit hydrolysé à 100 %, soit salifié à 50 ou à 100 %.

Les copolymères séquencés que nous avons utilisés dans la suite de l'étude ont donc des structures du type :

```
|------------| ----- CH2 - CH - CH - CH -----
      PS                 |    |    |
                        (O)  C=O  C=O
                              |    |
                              OH   OH

|------------| ----- CH2 - CH - CH - CH -----
      PS                 |    |    |
                        (O)  C=O  C=O
                              |    |
                              OH   ONa

|------------| ----- CH2 - CH - CH - CH -----
      PS                 |    |    |
                        (O)  C=O  C=O
                              |    |
                              ONa  ONa
```

Préparation et caractéristiques des émulsions. — Pour tous les essais, on opère à des concentrations de 0,5 g de polymère pour 1 000 cm^3 de volume total de solvant (benzène et eau). Après dissolution du polymère dans l'eau à 60°, on ajoute, après avoir thermorégularisé à 25°, la quantité déterminée de benzène. L'émulsification est réalisée comme décrit précédemment [([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6])]. Sur les émulsions ainsi préparées, on détermine de façon classique la viscosité, l'inversion de phase et la stabilité [([4]), ([5])], cette dernière étant exprimée par la durée au bout de laquelle la phase émulsionnée n'occupe plus que les 9/10 du volume total.

Dans un premier stade, nous avons étudié la stabilité et la viscosité d'émulsions préparées à l'aide du Cop PS-SAM hydrolyse à 100 % et du Cop neutralisé soit à 50, soit à 100 %.

Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau. Les valeurs de la viscosité η_∞ qui y figurent permettent de caractériser le comportement pseudoplastique de ces émulsions et correspondent à la viscosité limite pour un gradient de vitesse infini.

Il apparaît ainsi que les meilleures propriétés émulsifiantes sont obtenues pour un Cop salifié à 50 %.

Tableau

Type d'émulsifiant	η_∞ (cp)	stabilité (h)
Cop PS-SAM hydrolysé	8,7	1
Cop PS-SAM neutralisé 50 %	54,3	25
Cop PS-SAM neutralisé 100 %	16,8	2

Viscosité limite η_∞ et stabilité des émulsions en fonction de la nature de la séquence SAM.
Concentration en Cop 0,5 g/l pour un mélange 50/50 eau-benzène

Dans un deuxième stade, nous avons comparé la viscosité η_∞ et la stabilité des échantillons suivants :

A. copolymère séquencé Cop PS-SAM neutralisé à 50 %;

B. copolymère alterné SAM préparé dans les mêmes conditions que le Cop PS-SAM. Neutralisation à 50 %;

C. témoin formé par un mélange de PS *homopolymère* de même masse moléculaire que la séquence PS du Cop PS-SAM et de SAM neutralisé à 50 %. Même proportion de PS que pour l'échantillon A, soit 6,7 %.

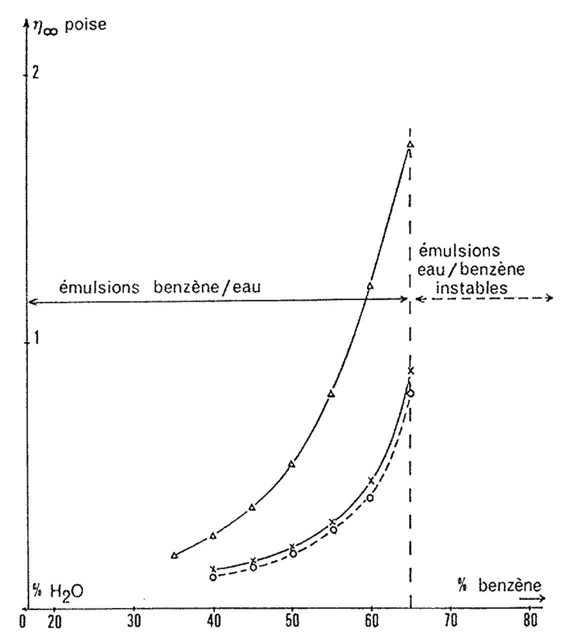


Fig. 1. — Viscosité limite η_∞ en fonction du rapport des phases eau/benzène. △, échantillon A Cop PS-SAM; ×, échantillon B SAM; O, échantillon C PS + SAM.

Les valeurs de n_∞ en fonction du rapport des phases eau-benzène sont données par la figure 1.

On note un accroissement de η_∞ avec le volume de benzène dispersé. L'inversion de phase, déterminée par ailleurs par conductimétrie, se produit à 65 % de benzène et au-delà de cette limite on est en présence d'émulsions eau/huile instables. Conformément aux études antérieures [(4), (5)], il apparaît que l'inversion de phase correspond au maximum de viscosité. En comparant les trois échantillons, on remarque également une viscosité nettement plus élevée pour les émulsions préparées à l'aide de Cop PS-SAM.

Un comportement analogue apparaît sur la figure 2, où nous avons porté la stabilité des émulsions en fonction du rapport des phases.

Bien que le copolymère alterné SAM (échantillon B) et le témoin (échantillon C) peuvent conduire à une certaine émulsification du système eau-benzène, seul le Cop PS-SAM (échantillon A) permet d'obtenir des émulsions huile/eau stables, dont la taille des particules dispersées est de l'ordre de 2 à 10 μ. On note enfin, en accord avec

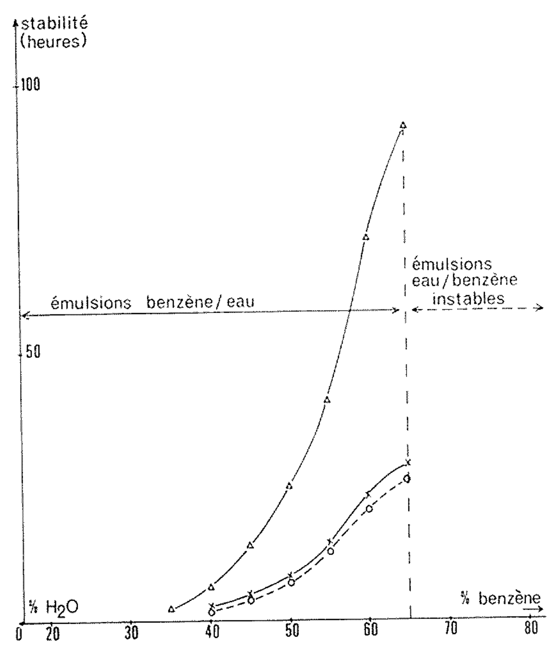


Fig. 2. — Stabilité des émulsions en fonction du rapport des phases eau/benzène. Même légende que pour la figure 1.

la règle de Bancroft ([12]), que les Cop PS-SAM permettent de préparer des émulsions stables du type huile-eau.

Cette étude confirme par conséquent l'effet émulsifiant des copolymères séquencés hydrophile-hydrophobe et plus particulièrement des copolymères comportant une séquence hydrophile du type anionique. L'efficacité de ces copolymères semble également supérieure à celle des copolymères étudiés précédemment, du fait que de très faibles concentrations en Cop PS-SAM permettent d'obtenir des émulsions huile/eau stables. Ce comportement peut certainement être attribué à la conformation très expansée que prend la séquence SAM par suite de l'alternance régulière des motifs styrène et anhydride maléique hydrolysé ou neutralisé.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

([1]) J. Periard et G. Riess, *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, 248, 1971, p. 877.
([2]) J. Periard, A. Banderet et G. Riess, *Polymer Letters*, 8, 1970, p. 109.
([3]) M. Ossenbach-Sauter et G. Riess, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 269.
([4]) S. Marti, J. Nervo et G. Riess, *Progr. Colloid Polymer Sc.*, 58, 1975, p. 114.
([5]) J. Nervo, S. Marti et G. Riess, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 891.
([6]) P. Marie, Y. Herrenschmidt et Y. Gallot, *Makromol. Chem.* (sous presse).
([7]) J. Selb, G. Delmas, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 40.
([8]) R. B. Seymour, M. S. Tsang, E. E. Jones, D. D. Kincaid et A. K. Patel, *Adv. Chem. Ser.*, 99, 1971, p. 418.
([9]) G. Riess et F. Palacin, *Inform. Chimie*, 116, 1973, p. 9.
([10]) Y. Vinchon, R. Reeb et G. Riess, *Europ. Polym. J.*, 12, 1976, p. 317.
([11]) R. Reeb et G. Riess, *Europ. Polym. J.* (sous presse).
([12]) W. D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, 17, 1913, p. 501, 19, 1915, p. 275.

École supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire
de Chimie macromoléculaire « Plastiques »,
3, rue A.-Werner,
68093 Mulhouse Cedex.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du mélibiose monohydraté.* Note (*) de M. **Alain Neuman** et Mme **Hélène Gillier-Pandraud**, présentée par M. Henri Normant.

Les résultats obtenus montrent l'analogie de la géométrie des diverses liaisons osidiques de type 1 → 6 connues et la grande similitude de conformation entre le mélibiose et la partie mélibiose du raffinose.

Le mélibiose (6-O-α-D-galactopyrannosyl-α-D-glucopyrannose) est l'un des produits d'hydrolyse du raffinose, oligosaccharide naturel. La détermination de sa structure cristalline se rattache à l'étude conformationnelle d'oligosaccharides, entreprise au laboratoire.

Les intensités diffractées ont été mesurées au diffractomètre automatique 4 cercles (λ CuK α). L'exploitation des programmes Multan et X-Ray a conduit à un facteur R de 0,04. Les paramètres de la maille orthorhombique de groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$ (Z = 4) ont été affinés suivant la procédure X-Ray :

$$a = 15{,}824\,(0{,}014), \qquad b = 10{,}940\,(0{,}009), \qquad c = 8{,}907\,(0{,}008)\,\text{Å}.$$

La figure donne la représentation spatiale de la molécule de mélibiose avec le numérotage adopté pour les atomes.

Les valeurs des liaisons, des angles de valence et des angles dièdres de conformation sont respectivement consignées dans les tableaux I, II et III. L'interprétation des pics de densité électronique au voisinage du carbone C (1) a permis de conclure à la présence de molécules des deux anomères α (75 %) et β (25 %). En raison du désordre créé par

cette répartition statistique, la liaison C (1)–O (1) est trouvée dans les deux cas anormalement courte, respectivement 1,33 et 1,27 Å.

Le tableau IV compare les liaisons osidiques de type 1 → 6 présentes dans les molécules de mélibiose, de raffinose ([1]), de plantéose ([2]) et d'isomaltulose ([3]). Dans tous ces cas, les atomes C′ (1), O (6), C (6) et C (5) sont peu éloignés de la coplanéité, C′ (1) et C (5) se situant en position *trans* par rapport à la liaison médiane. Pour le mélibiose et le raffinose, le plan ainsi défini est presque orthogonal au plan moyen de chacun des deux cycles pyranniques.

TABLEAU I

Distances	Å	Distances	Å
C (1)–C (2)	1,528	C′ (1)–C′ (2)	1,530
C (2)–C (3)	1,530	C′ (2)–C′ (3)	1,512
C (3)–C (4)	1,522	C′ (3)–C′ (4)	1,526
C (4)–C (5)	1,534	C′ (4)–C′ (5)	1,523
C (5)–C (6)	1,498	C′ (5)–C′ (6)	1,519
C (2)–O (2)	1,409	C′ (1)–O (6)	1,402
C (3)–O (3)	1,422	C′ (2)–O′ (2)	1,413
C (4)–O (4)	1,424	C′ (3)–O′ (3)	1,425
C (5)–O (5)	1,430	C′ (4)–O′ (4)	1,428
C (1)–O (5)	1,417	C′ (5)–O′ (5)	1,444
C (6)–O (6)	1,432	C′ (1)–O′ (5)	1,412
–	–	C′ (6)–O′ (6)	1,433

Écarts-types : σ (C–C) = 0,006 Å, σ (C–O) = 0,005 Å.

Moyennes : C–C [C (5)–C (6) exclue] 1,525 Å (raffinose, 1,520 Å); C–O [groupes hydroxyle, C (1)–O (1) exclue] 1,422 Å (raffinose, 1,430 Å); C–H 1,00 Å, O–H 0,88 Å.

TABLEAU II

Angles	(°)	Angles	(°)
O (5)–C (1)–C (2)	110,1	O′ (5)–C′ (1)–C′ (2)	110,6
C (1)–C (2)–C (3)	111,6	O′ (5)–C′ (1)–O (6)	112,5
C (1)–C (2)–O (2)	111,6	C′ (2)–C′ (1)–O (6)	108,7
C (3)–C (2)–O (2)	110,5	C′ (1)–C′ (2)–C′ (3)	110,1
C (2)–C (3)–C (4)	112,3	C′ (1)–C′ (2)–O′ (2)	110,0
C (2)–C (3)–O (3)	109,5	C′ (3)–C′ (2)–O′ (2)	114,6
C (4)–C (3)–O (3)	109,5	C′ (2)–C′ (3)–C′ (4)	110,5
C (3)–C (4)–C (5)	109,3	C′ (2)–C′ (3)–O′ (3)	111,4
C (3)–C (4)–O (4)	111,5	C′ (4)–C′ (3)–O′ (3)	111,7
C (5)–C (4)–O (4)	110,8	C′ (3)–C′ (4)–C′ (5)	109,3
C (4)–C (5)–O (5)	109,6	C′ (3)–C′ (4)–O′ (4)	107,0
C (4)–C (5)–C (6)	115,3	C′ (5)–C′ (4)–O′ (4)	110,8
O (5)–C (5)–C (6)	109,3	C′ (4)–C′ (5)–O′ (5)	110,4
C (5)–O (5)–C (1)	112,5	C′ (4)–C′ (5)–C′ (6)	113,2
C (5)–C (6)–O (6)	111,7	O′ (5)–C′ (5)–C′ (6)	106,4
C (6)–O (6)–C′ (1)	111,5	C′ (5)–O′ (5)–C′ (1)	112,6
–	–	C′ (5)–C′ (6)–O′ (6)	110,8

Écarts-types égaux à 0,3°.

Moyennes : angles de sommet C sp^3 intracycliques, 110,4° (raffinose, 110,2°); angles de sommet C sp^3 extracycliques, 110,9° (raffinose, 110,2°).

TABLEAU III

Résidu galactosyle		Résidu glucose	
Angles	(°)	Angles	(°)
a. Angles dièdres intracycliques			
O′ (5)—C′ (1)—C′ (2)—C′ (3)	+ 56,3	O (5)—C (1)—C (2)—C (3)	+ 52,3
C′ (1)—C′ (2)—C′ (3)—C′ (4)	− 53,7	C (1)—C (2)—C (3)—C (4)	− 47,6
C′ (2)—C′ (3)—C′ (4)—C′ (5)	+ 54,1	C (2)—C (3)—C (4)—C (5)	+ 49,7
C′ (3)—C′ (4)—C′ (5)—O′ (5)	− 56,6	C (3)—C (4)—C (5)—O (5)	− 57,4
C′ (4)—C′ (5)—O′ (5)—C′ (1)	+ 61,4	C (4)—C (5)—O (5)—C (1)	+ 65,8
C′ (5)—O′ (5)—C′ (1)—C′ (2)	− 60,6	C (5)—O (5)—C (1)—C (2)	− 62,6
Moyennes : 57,1°, 55,9 (raffinose, 57,0, 55,7).			
b. Angles dièdres extracycliques			
O (6)—C′ (1)—C′ (2)—O′ (2)	+ 59,6	–	–
O (6)—C′ (1)—C′ (2)—C′ (3)	− 67,6	–	–
O′ (2)—C′ (2)—C′ (3)—O′ (3)	+ 57,0	O (2)—C (2)—C (3)—O (3)	+ 65,8
O′ (2)—C′ (2)—C′ (3)—C′ (4)	−178,2	O (2)—C (2)—C (3)—C (4)	−172,3
O′ (3)—C′ (3)—C′ (4)—O′ (4)	+ 58,7	O (3)—C (3)—C (4)—O (4)	− 65,7
O′ (3)—C′ (3)—C′ (4)—C′ (5)	+178,8	O (3)—C (3)—C (4)—C (5)	+171,5
O′ (4)—C′ (4)—C′ (5)—C′ (6)	− 58,0	O (4)—C (4)—C (5)—C (6)	+ 55,7
O′ (4)—C′ (4)—C′ (5)—O′ (5)	+ 61,1	O (4)—C (4)—C (5)—O (5)	+179,4
C′ (6)—C′ (5)—O′ (5)—C′ (1)	−175,4	C (6)—C (5)—O (5)—C (1)	−167,0
C′ (5)—O′ (5)—C′ (1)—O (6)	+ 61,1	–	–
O′ (5)—C′ (5)—C′ (6)—O′ (6)	+ 65,6	O (5)—C (5)—C (6)—O (6)	(*voir*
C′ (4)—C′ (5)—C′ (6)—O′ (6)	−173,0	C (4)—C (5)—C (6)—O (6)	tableau IV)

Conformation des deux cycles pyranniques : $^{4}C_{1}$.

TABLEAU IV

	Mélibiose	Raffinose	Isomaltulose	Plantéose
Angles valenciels				
C (5)—C (6)—O (6)	111,7	108,0	108,1	109,9
C (6)—O (6)—C′ (1)	111,5	111,4	115,5	111,2
Angles dièdres				
O (5)—C (5)—C (6)—O (6)	− 63,4	− 64,8	− 64,6	− 63,5
C (4)—C (5)—C (6)—O (6)	+ 60,5	+ 58,4	+ 55,1	0,1
C (5)—C (6)—O (6)—C′ (1)	−174,2	−169,5	+143,5	+172,5
C (6)—O (6)—C′ (1)—O′ (5)	+ 75,9	+ 71,8	+ 76,9	+ 58,5
C (6)—O (6)—C′ (1)—C′ (2)	−161,4	−167,6	−162,8	−179,1

Le tableau V mentionne les liaisons hydrogène. Chaque oxygène de groupe hydroxyle participe à deux liaisons à l'exception de l'oxygène anomérique O (1) qui s'engage dans une seule liaison. L'oxygène cyclique O (5) est une fois accepteur. Chaque molécule est maintenue par les 16 ponts hydrogène qu'elle établit avec des molécules de mélibiose voisines et des molécules d'eau. L'effet de champ cristallin, analogue à celui qui existe

pour d'autres oligosaccharides, est donc très important. Nous avons montré (4) sur une série d'oligosaccharides, que cet effet est prépondérant dans le maintien ou le changement de la géométrie de leur molécule. Parmi ces composés, le raffinose voit la conformation

Tableau V

		O...O (Å)	H...O (Å)
O (1)—H...O′ (4)........	(−1/2 + x, 1/2 − y, −z)	2,694 (4)	1,86 (4)
O (2)—H...O (5).........	(−1/2 − x, 1 − y, −1/2 + z)	2,906 (4)	2,17 (4)
O (3)—H...O′ (6)........	(−x, 1/2 + y, −1/2 − z)	2,890 (4)	2,13 (4)
O (4)—H...O′ (3)........	(x, y, −1 + z)	2,778 (4)	2,03 (4)
O′ (2)—H...O (2)........	(−1/2 − x, 1 − y, 1/2 + z)	2,657 (4)	1,81 (4)
O′ (3)—H...O (3)........	(−x, 1/2 + y, 1/2 − z)	2,793 (4)	1,97 (4)
O′ (4)—H...O (E)........	(x, y, z)	2,870 (4)	2,06 (4)
O′ (6)—H...O (E)........	(1/2 − x, 1 − y, −1/2 + z)	2,838 (4)	1,73 (4)
O (E)—H_1...O (4)........	(1/2 − x, 1 − y, 1/2 + z)	2,777 (4)	1,89 (4)
O (E)—H_2...O′ (2).......	(1/2 + x, 1/2 − y, 1 − z)	2,734 (4)	1,76 (4)

de sa partie saccharose significativement perturbée par rapport à celle de la molécule de saccharose libre. Par contre, à partir des comparaisons que nous avons faites entre la partie mélibiose de la molécule de raffinose et la molécule de mélibiose libre, il apparaît que la conformation de celle-ci ne subit que de très petites fluctuations lors de l'adjonction sur le carbone C (1), d'un résidu fructosyle conduisant à la molécule de raffinose.

(*) Séance du 27 septembre 1976.

(1) H. Berman, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 290-299.
(2) D. C. Rohrer, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 425-433.
(3) von Wolfgang Dreissig et P. Luger, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 514-521.
(4) D. Avenel, A. Neuman et H. Gillier-Pandraud, *Third European Crystallographic Meeting* (Collected Abstracts, 1976, p. 237).

Laboratoire de Cristallochimie biomoléculaire,
U.E.R. de Médecine et Biologie humaine,
Université Paris XIII,
74, *rue Marcel-Cachin,*
93000 *Bobigny.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique de l'hydrate et du chlorhydrate d'orthophénanthroline.* Note (*) de MM. **Guy Thevenet, Patrick Toffoli, René Ceolin** et **Noël Rodier,** présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux du monohydrate et du chlorhydrate de la 1.10-phénanthroline appartiennent respectivement aux groupes d'espace $P\,3_1$ ou $P\,3_2$ ($a = 17{,}80$ Å, $c = 8{,}522$ Å) et $P\,2/b$ ou $P\,2_1/b$ ($a = 7{,}140$ Å, $b = 20{,}93$ Å, $c = 7{,}390$ Å, $\gamma = 96{,}82°$).

Les diagrammes de Debye et Scherrer des deux composés sont décrits.

I. HYDRATE D'ORTHOPHÉNANTHROLINE ($C_{12}H_8N_2$, H_2O). — Les monocristaux d'hydrate, étudiés dans le présent travail, ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans un mélange eau (70 %)-éthanol (30 %). Ils sont incolores et ont la forme de prismes droits de section hexagonale dont les dimensions dans toutes les directions sont de l'ordre du millimètre.

Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg (K_αCu) montrent un réseau de symétrie rhomboédrique. Les paramètres de la maille, précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD-4 », sont $a = 17{,}80$ (1) Å et $c = 8{,}522$ (4) Å (axes hexagonaux), en bon accord avec des déterminations antérieures [(1), (2), (3)]. La masse volumique expérimentale est égale à 1,27 (1) $g.cm^{-3}$. En admettant la présence de neuf molécules par maille, la masse volumique calculée est égale à 1,266 $g.cm^{-3}$.

Les mesures, effectuées en utilisant le rayonnement X K_α du molybdène, montrent que les intensités des réflexions $h\,k\,i\,l$ et $k\,h\,i\,l$ sont généralement inégales bien que les différences observées ne dépassent pas 25 % en valeur relative; par suite, la classe de Laüe est $\bar{3}$.

Parmi les réflexions $0\,0\,0\,l$, seules sont présentes les réflexions 0 0 3 et 0 0 6. Si elles suffisent pour admettre que la relation $l = 3\,n$ est vérifiée, on retrouve les conclusions de Nishigaki (3) : le groupe d'espace le plus probable est le groupe $P\,3_1$ ou son énantiomorphe $P\,3_2$.

II. CHLORHYDRATE D'ORTHOPHÉNANTHROLINE ($C_{12}H_8N_2$, HCl, H_2O). — Le chlorhydrate a été dissous dans un mélange eau (5 %)-éthanol (95 %). Par évaporation lente de la solution, on obtient des plaquettes ayant approximativement pour dimensions $1 \times 0{,}8 \times 0{,}5$ mm^3.

L'étude radiocristallographique (K_αCu et K_αMo) indique une maille monoclinique de dimensions : $a = 7{,}140$ (4) Å, $b = 20{,}93$ (1) Å, $c = 7{,}390$ (4) Å et $\gamma = 96{,}80°$ (5). La masse volumique expérimentale, $\mu = 1{,}42$ (1) $g.cm^{-3}$, est en bon accord avec la masse volumique calculée (1,42 $g.cm^{-3}$) en considérant que la maille contient quatre molécules.

Sur la strate $h\,k\,0$, l'existence des réflexions est limitée par la condition $k = 2\,n$ compatible avec les groupes d'espace $P\,2/b$ et $P\,2_1/b$.

TABLEAU

Monohydrate d'orthophénanthroline

d_{hkl} (Å) observés	d_{hkl} (Å) théoriques	*h k l*	I observées
8,90	8,900	1 1 0	mf
6,16	6,155	1 1 1	F
5,825	5,826	1 2 0	mf
5,139	5,138	0 3 0	F
4,810	4,809	1 2 1	f
4,451	4,450	2 2 0	F
4,395	4,400	0 3 1	F
4,274	4,275	1 3 0	mf
3,946	3,944	2 2 1	FF
3,844	3,843	1 1 2	f
3,819	3,821	1 3 1	mF
3,366	3,364	1 4 0	mf
3,265	3,266	2 3 1	mf
3,128	3,129	1 4 1	mF
3,082	3,083	0 5 0	f
2,965	2,967	3 3 0	mf
2,801	2,802	3 3 1	mF
2,758	2,757	2 4 1	m
2,641	2,640	1 4 2	m
2,552	2,553	1 2 3	fff
2,486	2,486	0 3 3	ff
2,467	2,468	2 5 0	f
2,429	2,429	3 4 1	ff
2,396	2,394	2 2 3	fff
2,370	2,371	2 5 1	ff

Chlorhydrate d'orthophénanthroline

d_{hkl} (Å) observés	d_{hkl} (Å) théoriques	*h k l*	I observées
10,41	10,400	0 2 0	mf
7,10	7,090	1 0 0	F
6,21	6,211	$\bar{1}$ 2 0	mF
6,03	6,024	0 2 1	m
5,568	5,559	1 2 0	mF
5,058	5,057	0 3 1	fff
4,758	4,755	$\bar{1}$ 2 1	m
4,441	4,442	1 2 1	mF
3,977	3,974	1 4 0	m
3,813	3,814	$\bar{1}$ 4 1	m
3,695	3,695	0 0 2	F
3,637	3,638	0 1 2	mf
3,499	3,500	1 4 1	m
3,483	3,484	$\bar{2}$ 2 0	mF
3,466	3,467	0 6 0	m
3,278	3,277	1 0 2	FFF
3,263	3,264	$\bar{1}$ 1 2	F
3,242	3,240	2 2 0	f
3,209	3,210	1 1 2	mF
3,108	3,109	2 1 1	m
2,973	2,978	1 6 0	m
2,780	2,779	2 4 0	mf
2,673	2,671	$\bar{1}$ 7 1	ff
2,598	2,600	0 8 0	ff
2,537	2,541	$\bar{1}$ 8 0	m
2,506	2,508	1 5 2	m
2,396	2,397	0 2 3	mf
2,367	2,366	$\bar{3}$ 2 0	m
2,323	2,323	$\bar{1}$ 1 3	f
2,303	2,303	$\bar{2}$ 7 1	ff
2,267	2,268	$\bar{2}$ 5 2	ff
2,255	2,255	$\bar{3}$ 4 0	ff

Les réflexions d'indices 0 0 2 et 0 0 4 sont seules présentes sur l'axe 0 0 *l*. En admettant qu'elles suffisent pour vérifier la relation $l = 2n$, le groupe d'espace le plus probable est le groupe $P\,2_1/b$.

III. SPECTRES DE DEBYE ET SCHERRER. — Les spectres de Debye et Scherrer de ces deux composés (tableau) ont été obtenus avec une chambre de Guinier-Lenné utilisant le rayonnement K_{α_1} du cuivre.

La structure cristalline du chlorhydrate d'orthophénanthroline, actuellement en cours, complétera ce travail.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(1) G. Donnay, J. D. H. Donnay et M. J. C. Harding, *Acta cryst.*, 19, 1965, p. 688.
(2) M. Sen, *Acta cryst.*, B 30, 1974, p. 556.
(3) S. Nishigaki, H. Yoshioka et K. Nakatsu, *Acta cryst.*, B 31, 1975, p. 1220.

G. T., P. T. et N. R. :
Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Faculté de Pharmacie,
9, *rue Jean-Baptiste Clément,*
92290 *Châtenay-Malabry;*

R. C. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté de Pharmacie,
2 bis, *boulevard Tonnellé,*
37000 *Tours.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation de nouveaux oxynitrures dans le système* Ln-Si-O-N. *Les mélilites* $Ln_2Si_3O_3N_4$ *et les cuspidines* $Ln_4Si_2O_7N_2$.

Note (*) de MM. **Roger Marchand**, **Amarasiri Jayaweera**, **Patrick Verdier** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de deux nouvelles séries d'oxynitrures appartenant au système Ln-Si-O-N (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y) a été envisagée à partir de considérations cristallochimiques. Les composés $Ln_2Si_3O_3N_4$, riches en azote, appartiennent au type mélilite représenté par l'akermanite $Ca_2MgSi_2O_7$. Les composés $Ln_4Si_2O_7N_2$ sont isotypes de la cuspidine $Ca_4Si_2O_7F_2$.

L'étude systématique des possibilités de substitution de l'oxygène par l'azote dans un certain nombre de types structuraux fondamentaux nous a conduits à mettre en évidence plusieurs séries d'oxynitrures; nous avons ainsi préparé précédemment les apatites $Ln_{10}Si_6O_{24}N_2$, ou plus généralement $(Ln, M)_{10}Si_6(O, N)_{26}$ [([1]) à ([3])], les composés Ln_2AlO_3N isotypes de K_2NiF_4 ([4]) ainsi que les composés $LnEu^{II}SiO_3N$ ([5]), dont la structure est celle de $K_2SO_4\beta$.

Ces exemples montrent d'une manière générale que l'introduction d'azote dans le réseau anionique permet de réaliser des substitutions très variées dans le réseau cationique, notamment avec des éléments trivalents ou de degré d'oxydation plus élevé; mais tandis que les éléments de transition ne conservent pas, en général, dans un environnement azoté leur degré d'oxydation maximal, les lanthanides, au contraire, apparaissent comme des substituants de choix car ils donnent avec l'azote des liaisons très fortes.

Nous nous sommes intéressés, dans le présent travail, à la préparation de deux autres séries d'oxynitrures du système Ln-Si-O-N, les composés $Ln_2Si_3O_3N_4$ à structure mélilite et $Ln_4Si_2O_7N_2$ à structure cuspidine. Les seules études effectuées jusqu'à présent concernent le système Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3; les résultats ne concordent pas toujours entre eux et les aspects structuraux de ces questions ont souvent été négligés ([6]).

OXYNITRURES $Ln_2Si_3O_3N_4$ A STRUCTURE MÉLILITE. — Un des termes représentatifs de la famille des mélilites est l'akermanite $Ca_2MgSi_2O_7$ (G. S. $P\,4\,2_1\,m - Z = 2$). Dans cette structure existent des groupements (Si_2O_7) constitués par deux tétraèdres ayant un sommet commun. Les autres cations, Ca et Mg, relient entre eux ces groupements de type pyrosilicate; le calcium possède la coordinence 7 tandis que le magnésium occupe un site tétraédrique.

TABLEAU I

$Ln_2Si_3O_3N_4$	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y
a (Å).........	7,89	7,75 (1)	7,69	7,63	7,60	7,59	7,56	7,55	7,59
c (Å).........	5,11	5,034 (4)	4,99	4,98	4,93	4,92	4,90	4,88	4,92
V (Å³)........	318	302	295	290	285	283	280	278	283

Nous avons cherché directement à introduire dans la structure un nombre élevé d'atomes d'azote et, à cet effet, nous avons envisagé la substitution respective des calcium par des lanthanides et du magnésium par du silicium. Elle implique le remplacement en réseau anionique de 4 atomes d'oxygène par 4 atomes d'azote.

Les oxynitrures $Ln_2Si_3O_3N_4$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y) ont été préparés par chauffage à 1 500°C, en atmosphère neutre, de mélanges stœchiométriques 1 Ln_2O_3/1 Si_3N_4 préalablement pastillés sous 15 t/cm². On effectue plusieurs chauffages de 1 h environ avec broyages intermédiaires. Nous avons rassemblé dans le tableau I les paramètres des mailles quadratiques de ces composés. Le tableau II donne le diagramme de diffraction de $Nd_2Si_3O_3N_4$.

TABLEAU II

$Nd_2Si_3O_3N_4$

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
1 1 0	5,480	5,48	f
0 0 1	5,034	5,04	F
2 0 0	3,875	3,873	f
1 1 1	3,707	3,708	m
2 1 0	3,466	3,467	m
2 0 1	3,071	3,071	F
2 1 1	2,855	2,855	TF
0 0 2	2,517	2,516	m
3 1 0	2,451	2,447	f
1 1 2	2,287	2,287	tf
3 1 1	2,204	2,201	tf
2 1 2	2,037	2,036	F
3 0 2	1,803	1,804	tf
3 1 2	1,756	1,756	F
2 1 3	1,510	1,509	m

OXYNITRURES $Ln_4Si_2O_7N_2$ A STRUCTURE CUSPIDINE. — La structure de la cuspidine $Ca_4Si_2O_7F_2$ (G. S. $P\,2_1/c - Z = 4$) peut admettre des substitutions anioniques et cationiques. On connaît notamment les composés isostructuraux de formule $Ln_4Al_2O_9$ [(7), (8)]. Par rapport à ceux-ci, l'introduction d'azote dans le réseau anionique est possible si on remplace l'aluminium par du silicium selon le mécanisme de substitution couplée

$$Al^{3+} + O^{2-} = Si^{4+} + N^{3-}.$$

Les oxynitrures $Ln_4Si_2O_7N_2$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y) ont été préparés, par le même processus que précédemment, selon la réaction

$$4\,Ln_2O_3 + Si_3N_4 + SiO_2 \rightarrow 2\,Ln_4Si_2O_7N_2.$$

Le tableau III donne les caractéristiques des mailles monocliniques correspondantes; nous avons indiqué dans le tableau IV le diagramme de poudre du dérivé au néodyme.

TABLEAU III

$Ln_4Si_2O_7N_2$	La	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y
a (Å)	8,03	7,839 (9)	7,75	7,66	7,60	7,57	7,53	7,47	7,59
b (Å)	10,99	10,737 (7)	10,60	10,52	10,49	10,46	10,40	10,32	10,44
c (Å)	11,05	11,022 (6)	10,99	10,93	10,81	10,81	10,80	10,77	10,89
β (°)	110,1	110,64 (7)	111,1	111,0	111,7	111,0	111,1	111,3	111,1
V (Å³)	916	868	842	823	805	799	788	774	805

TABLEAU IV

$Nd_4Si_2O_7N_2$

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
0 1 1	7,44	7,46	f
0 2 0	5,37	$5,37_5$	tf
$\bar{1}$ 0 2	5,161	$5,16_5$	tf
0 0 2	5,157		
0 2 1	4,762	$4,76_5$	tf
1 1 1	4,664		
$\bar{1}$ 1 2	4,651	$4,65_5$	m
0 1 2	4,649		
$\bar{1}$ 2 2	3,721	3,716	tf
0 2 2	3,719		
2 0 0	3,668	3,667	tf
$\bar{2}$ 0 2	3,660		
$\bar{2}$ 1 2	3,464	3,463	tf
1 1 2	3,461		
0 3 1	3,381	3,379	tf
0 1 3	3,274	3,273	m
$\bar{2}$ 2 1	3,166	3,170	TF
2 2 0	3,029	3,030	f
2 1 1	3,001	3,005	f
$\bar{2}$ 1 3	2,992	2,991	f
1 3 1	2,944		
$\bar{1}$ 3 2	2,941	2,940	F
0 3 2	2,940		
0 2 3	2,895	2,896	F
0 4 0	2,684	2,684	f
0 4 1	2,598	2,598	f
$\bar{2}$ 0 4	2,580	2,577	f
0 0 4	2,579		
$\bar{3}$ 1 1	2,521		
1 4 0	2,521		
$\bar{1}$ 4 1	2,520	2,520	tf
$\bar{3}$ 1 2	2,519		
2 1 2	2,517		
$\bar{2}$ 1 4	2,509	2,508	tf
0 1 4	2,507		
2 3 1	2,354	2,351	–
$\bar{2}$ 3 3	2,350		
$\bar{2}$ 4 1	2,215	2,213	f
0 5 1	2,102		
$\bar{3}$ 3 1	2,100	2,099	f
$\bar{3}$ 3 2	2,099		
2 3 2	2,098		
$\bar{2}$ 3 4	2,093	2,091	f
0 3 4	2,092		
$\bar{3}$ 2 4	2,039		
1 2 4	2,037		
2 4 1	2,036	2,036	f
$\bar{1}$ 2 5	2,034		
$\bar{2}$ 4 3	2,034		
0 1 5	2,026	2,023	f
$\bar{4}$ 0 2	1,960	1,961	m

Il serait intéressant de savoir si l'azote occupe la place du fluor dans la cuspidine ou s'il fait partie, au contraire, de l'environnement du silicium pour donner des groupements $(Si_2O_5N_2)$.

(*) Séance du 11 octobre 1976.

(1) J. GAUDÉ, J. GUYADER et J. LANG, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 883.
(2) C. HAMON, R. MARCHAND, M. MAUNAYE, J. GAUDÉ et J. GUYADER, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 259.
(3) J. GUYADER, R. MARCHAND, J. GAUDÉ et J. LANG, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 307.
(4) R. MARCHAND, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 329.
(5) R. MARCHAND, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 281.
(6) F. F. LANGE, Communication personnelle.
(7) I. WARSHAW et R. ROY, *Inorg. Chem.*, 1, (3), 1962, p. 719.
(8) C. D. BRANDLE et H. STEINFINK, *Inorg. Chem.*, 8, (6), 1969, p. 1320.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U.E.R.,
Structure et Propriétés de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Étude des produits formés lors de la fluoration du ruthénium et de son dioxyde et essai de caractérisation de* RuF_8. Note (*) de MM. **Charles Courtois** et **Tivadar Kikindai,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les composés formés lors de la fluoration du ruthénium et de son dioxyde sont étudiés. Par analyse chimique, la nature des composés formés est élucidée. Nous avons mis en évidence, aux côtés de RuF_5, un autre composé RuF_8. La tension de vapeur et le spectre infrarouge sont étudiés.

Si tous les auteurs [(1) à (4)] s'accordent pour penser que RuF_5 est le corps principal obtenu, lors de la fluoration du ruthénium ou de son dioxyde, la nature des produits secondaires formés n'a jamais été clairement élucidée.

Ceci nous a poussés à reprendre l'étude de ces réactions.

Après avoir fluoré le ruthénium ou son dioxyde, nous avons utilisé la microsublimation (5) comme technique expérimentale de détermination du nombre de composés formés.

Après avoir piégé le mélange gazeux à la température de l'azote liquide, cette méthode nous a permis de séparer ses constituants grâce à leurs différences de tensions de vapeur.

Ces composés, une fois isolés, sont dissous dans une solution H_2SO_4 2 N, contenant Na_2SO_3, afin de maintenir le ruthénium en solution en réduisant RuO_4 volatil. Cette dissolution est effectuée en l'absence d'air.

L'analyse chimique des composés en solution est faite en dosant le ruthénium par absorption atomique et les ions fluorure grâce à une électrode spécifique.

NOMBRE DES COMPOSÉS FORMÉS. – La microsublimation a montré trois corps différents, dont les températures de sublimation sont respectivement 108, 183 et 303 K sous une pression de 4.10^{-2} Torr.

Les produits sont les mêmes dans le cas de la fluoration du ruthénium ou de son dioxyde RuO_2.

Les valeurs connues de tension de vapeur (6) nous font penser que le corps se sublimant à 303 K est RuF_5. Mais les autres températures de sublimation obtenues ne correspondent pas aux valeurs connues pour RuF_6, $RuOF_4$ et RuO_4.

NATURE DES COMPOSÉS FORMÉS. – Le corps se sublimant à 108 K s'est révélé être du fluor adsorbé, comme l'ont montré deux expériences effectuées en faisant passer du fluor, successivement dans l'appareil de microsublimation contenant les autres composés du ruthénium, puis dans l'appareil vide.

Le fluor est adsorbé à la fois sur les parois de l'appareillage et sur les composés du ruthénium présents.

L'analyse chimique des deux autres composés a donné les résultats indiqués dans les tableaux I et II.

Nous y avons noté le rapport molaire F/Ru pour le corps se sublimant à 183 K et pour le corps se sublimant à 303 K supposé être RuF_5.

Le tableau I donne les résultats obtenus en fluorant le dioxyde de ruthénium RuO_2, alors que le tableau II se rapporte au ruthénium métal.

L'analyse chimique confirme que le corps se sublimant à 303 K est RuF_5 comme le laissaient supposer les valeurs de la tension de vapeur.

Pour le corps se sublimant à 183 K, l'analyse chimique conduit à RuF_8.

L'observation visuelle nous montre un produit jaune clair à l'état solide, dont la vapeur est incolore.

TABLEAU I

Fluoration du dioxyde de ruthénium RuO_2

Corps supposé être RuF_5	F/Ru	4,95	5,30	5,20	5,12
Corps supposé être RuF_8	F/Ru	7,85	7,75	8,45	8,45

COURBE DE TENSION DE VAPEUR. — La détermination des tensions de vapeur de RuF_8 a été faite entre 178 et 221 K. Les points obtenus et la courbe de tension de vapeur correspondante sont donnés sur la figure, ainsi que les valeurs des tensions de vapeur connues pour les autres composés du ruthénium.

TABLEAU II

Fluoration du ruthénium

Corps supposé être RuF_5	F/Ru	5,31	5,18	5,10
Corps supposé être RuF_8	F/Ru	7,60	7,75	8,05

D'une part, les valeurs trouvées ne correspondent pas à celles déjà connues et, d'autre part, nous obtenons un composé plus volatil que RuF_6.

La relation déduite des points expérimentaux pour RuF_8 est

$$\log_{10} P = 7{,}67 - 1\,636/T \qquad \text{(T en degrés Kelvin, P en Torr).}$$

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE. — Le spectre infrarouge du produit gazeux RuF_8, effectué de 4 000 à 250 cm^{-1}, a montré trois pics à 1 285, 1 030 et 385 cm^{-1}.

Remarquons que ces pics ne correspondent pas aux bandes d'absorption infrarouge pour les deux composés du ruthénium RuF_6 et RuO_4 dont les spectres sont connus. Le spectre de RuF_5, moins volatil, n'est pas obtenu dans ces conditions.

Un calcul de constantes de forces effectué d'après les modes normaux de vibrations d'une molécule cubique XY_8 conduit à un résultat satisfaisant en attribuant les deux longueurs d'onde 1 030 et 385 cm^{-1} aux deux vibrations normales actives en infrarouge de la molécule théorique.

La longueur d'onde 1 285 cm^{-1} correspondrait alors à la somme de deux vibrations normales.

CONCLUSIONS. — La fluoration du ruthénium et de son dioxyde conduit aux mêmes composés. Nous proposons les réactions suivantes :

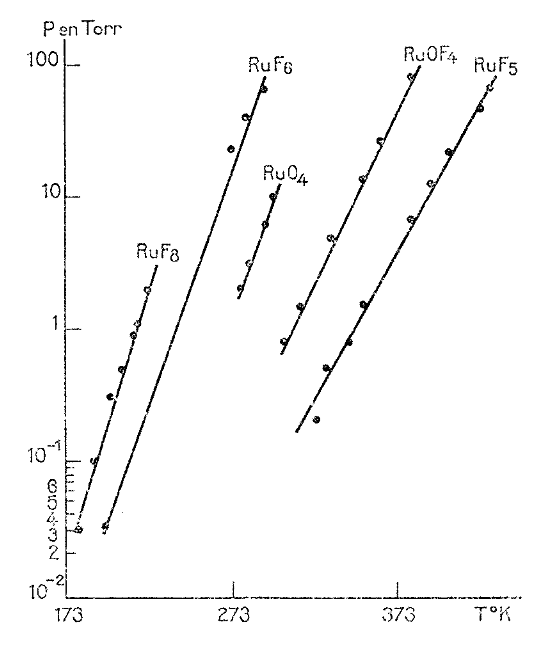
$$(1-a)\times \mathrm{Ru}(\mathrm{RuO_2})+5/2\,\mathrm{F_2} \rightarrow \mathrm{RuF_5}(+\mathrm{O_2});$$

$$a\times \mathrm{Ru}(\mathrm{RuO_2})+4\,\mathrm{F_2} \rightarrow \mathrm{RuF_8}(+\mathrm{O_2});$$

soit

$$\mathrm{Ru}(\mathrm{RuO_2})+(5/2+3/2\,a)\,\mathrm{F_2} \rightarrow (1-a)\,\mathrm{RuF_5}+a\,\mathrm{RuF_8}(+\mathrm{O_2}).$$

La valeur de a trouvée est constante dans le cas de nos réactions à 723 K et égale à 0,12. RuF_5 est le corps principal obtenu.



Courbes de tension de vapeur des composés du ruthénium.

Nous obtenons comme produit secondaire un solide jaune clair qui est RuF_8.

L'analyse chimique de ce composé a, en effet, montré un rapport molaire F/Ru voisin de 8.

D'autre part, la courbe de tension de vapeur ne coïncide pas avec les courbes connues pour les autres composés du ruthénium, et correspond à un corps plus volatil que ceux identifiés jusqu'à présent.

Enfin les valeurs des vibrations infrarouges obtenues avec RuF_8 gazeux ne correspondent pas non plus aux valeurs connues et pourraient être attribuées à deux vibrations théoriques d'une molécule XY_8 supposée cubique.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(1) Rudzitis et Kincinas, Steidl, Rapport ANL-7675.
(2) Bernhardt et coll., Rapport AECD 2390, 1948.
(3) Holloway et Peacock, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 644-648.
(4) Farrar et coll., Rapport AECD-3468.
(5) Delvalle, Rapport CEA n° 2308.
(6) Holloway et Peacock, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 527-530.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry*

et

Département de Génie radioactif,
C.E.N.,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la réaction de Vilsmeier-Haack dans le domaine des cétones tricycliques : dihydro-*10.11 *oxo*-10-5 H-*dibenzo* [*a, d*] *cycloheptène, dihydro*-10.11 *oxo*-10-*dibenzo* [*b, f*] *oxépinne et dihydro*-10.11 *oxo*-10-*dibenzo* [*b, f*] *thiépinne. Synthèse de nouveaux composés hétéro-tétracycliques* [1]. Note (*) de MM. **Paul Cagniant et Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient comparativement la réaction de chloroformylation au moyen du réactif de Vilsmeier-Haack ($POCl_3$-DMF) des trois cétones tricycliques du titre et constatent des différences de réactivité considérables dans l'ordre suivant O > CH_2 > S.

La condensation des dérivés chloroformylés-10.11 obtenus avec Na_2S et Na_2Se et les composés $X-CH_2-R$ permet d'accéder à de nouveaux hétérocycles complexes tétracycliques.

Les composés tricycliques (I) (X = CH_2, O, S), mono ou disubstitués en -10.11, saturés ou non, ou accolés en -10.11 à un noyau cyclohexénique, ou hétérocyclique azoté, sont obtenus à partir des cétones tricycliques (III *a*, *b* et *c*) ou les dicétones -10.11 correspondantes.

De nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine ces 20 dernières années en vue de l'élaboration de molécules dotées de propriétés pharmacologiques. En particulier dans la série (I) (X = CH_2), les dérivés pipérazinylés en -10 sont antidépresseurs [2], les dérivés hydroxy-10 pipérazinyl-11 sont sédatifs [3], les (4-méthyl pipérazinyl)-10 substitués en 8 sont tranquillisants et antihistaminiques [4]. Parmi les composés tétracycliques, les dibenzo [*a, d*] cyclohepta pyrroles sont des tranquillisants [5]. Dans la série (I) (X = O) [6] les dibenzo [*b, f*] oxépinnylcarboxamides sont anticonvulsivants [7], les dibenzo [*b, f*] oxépinnyl pipérazines tranquillisantes [8], les dérivés tétracycliques amino cyclohexaniques [9] sédatifs et antihistaminiques et les dérivés tétracycliques pyrrolidiniques stimulants du SNC [10].

Dans la série (I) (X = S) citons l'importante famille des dérivés psychotropes et neuroleptiques pipéraziniliques en -10 ou « pérathépines », non substituées, substituées en -8 ou disubstituées en -3.8 telles que la « méthiothépine » et « l'oxoprothépine » [11 a, b]; les O-(aminoalcoyl)oximes en 10 antifongiques et antibactériennes [12] et les composés tétracycliques tels les « dibenzothiépino » pyrroles antidépresseurs du SNC et antihistaminiques [13] et les imidazocomposés antiflammatoires [14].

Dans la présente Note nous avons quelque peu modifié les techniques d'obtention des cétones tricycliques (III) de façon à en abréger le temps de synthèse et augmenter les rendements en composés intermédiaires (II). Nous avons ensuite étudié leur comportement comparatif vis-à-vis de la réaction de Vilsmeier-Haack : en effet, les rendements en composés chloroformylés (IV *b*, *a* et *c*) sont respectivement de 96, 40 et 7 % à partir de (III *b*), (III *a*) et (III *c*), accompagnés pour (IV *a*) et (IV *c*) de produits plus complexes [15]

En vue de synthétiser de nouveaux hétérocycles tétracycliques nous avons condensé d'une part (IV *a*) avec Na_2S, 9 H_2O, DMF [*cf.* [16]] et les composés suivants : bromacétate d'éthyle, α-bromopropionate d'éthyle, bromacétone et bromonitrométhane. Sont obtenus (80 % de rendement) le 8 H-dibenzo [2.3; 6.7] cyclohepténo [4.5-*b*] thiophène (V *b*) et ses dérivés substitués en -2, éthoxycarbonylé (V *e*), méthylé (V *e*), nitré (V *d*) et acétylé (V *e*).

A partir de (IV *b*) avec Na_2S, 10 H_2O, DMF et l'ester bromacétique la thiéno [2.3-*d*] dibenzo [*b*, *f*] oxépinne (V *g*) est obtenue avec 85 % de rendement à partir du dérivé éthoxy carbonylé-2 correspondant (V *b*). (IV *b*) et Na_2Se (EtOH) et l'ester bromacétique ([17]) conduisent de même à la sélénolo [2.3-*b*] dibenzo [*b*, *f*] oxépinne (V *i*) *via* l'ester (V *h*).

(IV *c*) dans les mêmes conditions à partir de Na_2S, 9 H_2O, conduit (87 % de rendement) à la thiéno [2.3-*d*] dibenzo [*b*, *f*] thiépinne (V *k*) *via* l'ester (V *j*).

Nous poursuivons ces recherches par l'étude de l'hydroxyméthylénation et de l'éthoxy-carbonyl-carbonylation des cétones (III), la synthèse d'hétérocycles isoxazoliques et pyrazoliques ayant échoué à partir des composés (IV).

R R1 10 11 X

R X — O X — Cl CHO X

(II *a*) X = CH_2, R = CN;
(II *b*) X = CH_2, R = COOH;
(II *c*) X = O, R = CN;
(II *d*) X = O, R = COOH;
(II *e*) X = S, R = CN;
(II *f*) X = S, R = COOH;

(III *a*) X = CH_2;
(III *b*) X = O;
(III *c*) X = S;

(IV *a*) X = CH_2;
(IV *b*) X = O;
(IV *c*) X = S.

R X X

(V *a*) X = CH_2, Y = S, R = $COOC_2H_5$;
(V *b*) X = CH_2, Y = S, R = H;
(V *c*) X = CH_2, Y = S, R = CH_3;
(V *d*) X = CH_2, Y = S, R = NO_2;
(V *e*) X = CH_2, Y = S, R = $COCH_3$;

(V *f*) X = O, Y = S, R = $COOC_2H_5$;
(V *g*) X = O, Y = S, R = H;
(V *h*) X = O, Y = Se, R = $COOC_2H_5$;
(V *i*) X = O, Y = Se, R = H;
(V *j*) X = Y = S, R = $COOC_2H_5$;
(V *k*) X = Y = S, R = H.

Mode opératoire général. — A partir des chlorures de benzyl-2, phénoxy-2 et phényl thio-2 benzyles bien connus ([2]) la méthode au Na CN, DMSO ([18]) donne (3-4 h de chauffage à reflux) les nitriles attendus (II *a*, *b*, *c*) avec 95 % de rendement. Leur hydrolyse (KOH, diéthylèneglycol, 4 h de chauffage à reflux) conduit aux acides acétiques correspondants (II *d*, *e* et *f*) avec 95 % de rendement. La cyclisation de ces derniers est effectuée au moyen du mélange APP-xylène (5-6 h de chauffage au reflux) et les cétones (III *a*, *b* et *c*) sont obtenues avec 75-80 % de rendement.

La chloroformylation de ces cétones a été effectuée de la façon suivante : au mélange $POCl_3$-DMF à $t < 10°$ on ajoute peu à peu sous vive agitation la cétone dissoute dans le DMF, puis laisse 20 h à température ambiante et traite suivant la technique habituelle. Pour obtenir (IV *c*) avec 35 % de rendement le mélange réactionnel est porté à 65° (3 h), puis refroidi et traité. Les dérivés chloroformylés (IV *a*, *b* et *c*) sont fortement vésicants. Les synthèses au moyen de Na_2S et Na_2Se donnent dans les conditions normales [([16]), ([17])] les esters tétracycliques (V *a*), (V *f*), (V *h*) et (V *j*) avec une proportion non négligeable d'ester aldéhyde (I) R = S ou $SeCH_2COOC_2H_5$, R_1 = CHO, X = CH_2, O et S. Le mélange hydrolysé par NaOH a-aq conduit de façon univoque après acidification à l'acide tétracyclique attendu. De même l'ester (I) R = $SCH(CH_3)COOC_2H_5$, R_1 = CHO, X = CH_2 obtenu à partir de IV *a* Na_2S et l'ester α-bromopropionique, après l'hydrolyse alcaline conduit directement à l'hétérocycle (V *c*).

Description des composés obtenus dont la structure a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN. Les liquides obtenus se présentent sous la forme d'huiles ambrées plus ou moins visqueuses et les produits cristallisés sous la forme d'aiguilles ou paillettes incolores ou jaune pâle.

(II *a*) $C_{15}H_{13}N$, $É_{3,5}$ 188°, $n_D^{20°}$ 1,585 8. (II *c*) $C_{14}H_{11}ON$, $É_{16}$ 196,5-197°, $n_D^{20°}$ 1,578 6. (II *e*) $C_{14}H_{11}SN$, $É_{5,2}$ 191°, $n_D^{20°}$ 1,627 0. (II *b*) $C_{15}H_{14}O_2$, $É_{2,4}$ 198°, F 89° (b-pe) [F 93-94° ([2])]; amide $C_{15}H_{15}ON$, F 139° (b-pe). (II *d*) $C_{14}H_{12}O_3$, $É_{3,2}$ 202°, F 90° [F 89° ([9])]; amide $C_{14}H_{13}O_2N$, F 134° (b-pe). (II *f*) $C_{14}H_{12}O_2S$, $É_{1,2}$ 205°, F 119,5° (b-pe) [122,5-123° ([2])]; amide $C_{14}H_{13}OSN$, F 127,5° (b-pe). (III *a*) $C_{15}H_{12}O$, $É_{0,5}$ 155°, F 72,5 (a-aq) [72° ([2])]. (III *b*) $C_{14}H_{10}O_2$, $É_3$ 163°, F 59° (MeOH) [F 56° ([19])]. (III *c*) $C_{14}H_{10}OS$, $É_4$ 195°, F 72° (MeOH) [F 72-73° ([2])]. (IV *a*) $C_{16}H_{11}OCl$, F 143°,5 (a). (IV *b*) $C_{15}H_9O_2Cl$, F 94° (a) jaune pâle. (IV *c*) $C_{15}H_9OSCl$, F 144,5° (b-pe), jaune. (V *a*) mélange $É_2$ 230°, acide corr $C_{16}H_{12}O_2S$, F_{inst} 325° (a). (V *b*) $C_{17}H_{12}S$, $É_1$ 190°, F 151° (a). (V *c*) $C_{16}H_{14}S$, $É_{0,2}$ 175°, F 30° (MeOH). (V *d*) $C_{17}H_{11}O_2SN$, F 112° (a), brun-jaune. (V *e*) $C_{19}H_{14}OS$, F 175° (a); DNPh $C_{25}H_{18}O_4SN_4$, F_{inst} 340° (a-b), rouge. (V *f*) $C_{19}H_{14}O_3S$, $É_{1,5}$ 240° obtenu presque pur, $n_D^{20°}$ 1,651 0°, acide corr. non obtenu pur. (V *g*) $C_{17}H_{12}OS$, $É_{1,5}$ 199°, F 84,5 (a). (V *h*) $C_{19}H_{14}O_3Se$, $É_1$ 240°, obtenu presque pur, $n_D^{20°}$ 1,659 0; acide corr. $C_{17}H_{10}O_3Se$, F_{inst} 268° (a), jaun ecitron; amide $C_{17}H_{11}OSeN$, F_{inst} 243° (b-pe). (V *h*) $C_{16}H_{10}OSe$, $É_{1,5}$ 210°, F 97° (a), jaune. (V *j*) $C_{19}H_{14}O_2S_2$, $É_{0,8}$ 260°, mélange d'ester non cyclisé prépondérant et du produit attendu (V *j*); acide corr. $C_{17}H_{10}O_2S_2$, F_{inst} 257° (a-aq); amide $C_{17}H_{11}OSN$, F_{inst} 247° (b). (V *k*) $C_{16}H_{10}S_2$, $É_1$ 198°, F 139° (a), jaune.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

([1]) Abréviations : SNC, système nerveux central; DMSO, diméthyl sulfoxyde; DMF, diméthylformamide; APP, acide polyphosphorique; a, alcool; b, benzène; pe, éther de pétrole; aq, aqueux; DNPh, dinitro-2.4 phénylhydrazone; corr, correspondant.

([2]) J. O. Jilek, V. Seidleva, E. Svatek, M. Protiva, J. Pomykacek et Z. Sedivy, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 182.

([3]) Soc. chim. usines Rhône-Poulenc, Fr. M. 65.39 (27.1.69), *Chem. Abstr.*, 74, 1971, 31774.

([4]) J. Fouche et G. Poiget, Fr. Demande 2.135, 067 (19.1.73); *Chem. Abstr.*, 79, 1973, 3209.

([5]) J. Gosteli et W. Schindler, Swiss. pat. 550.788 (28.6.74), *Chem. Abstr.*, 82, 1975, 16701.

([6]) Pour les composés I (X = O et S) (recherches antérieures à 1971) documentation très complète dans A. Rosowsky, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, ed. A. Weissberger, 26, *Seven Membered Heterocyclic Compounds*; N.Y., Wiley-Interscience, 1972.

(7) K. NIIGATA, M. MURAKAMI et Y. NAZAKI, Japan Kokaï 7451.289 (18.5.74), *Chem. Abstr.*, 81, 1974, 120610.

(8) M. GERECKE, E. KYBURZ et J. P. KAPLAN, Ger. Offen, 2.461.137 (17.7.75), *Chem. Abstr.*, 83, 1975, 206327.

(9) N. V. AKZO, Neth. Appl. 7306.069 (5.11.74), *Chem. Abstr.*, 82, 1975, 170732.

(10) K. NIIGATA et M. MURAKAMI, Japan Kokaï 74.69.697 (5.7.74), *Chem. Abstr.*, 81, 1974, 152205.

(11 a) Z. KOPICOVA, J. METYSOVA et M. PROTIVA, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 40, 1975, p. 3519.

(11 b) K. SINDELAR, Z. KOPICOVA, J. METYSOVA et M. PROTIVA, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 40, 1975, p. 3530.

(12) M. PROTIVA et J. MILEK, Czech. pat. 147.123 (15.1.73), *Chem. Abstr.*, 79, 1973, 42777.

(13) H. BLATTNER et W. SCHINDLER, Swiss pat. 549.047 (15.5.74), *Chem. Abstr.*, 81, 1974, 25644.

(14) PFIZER Inc., Neth Appl. 72.17.502 (25.6.74), *Chem. Abstr.*, 83, 1975, 43328.

(15) Recherches en cours, ainsi que dans le domaine des dihydro-10.11 oxo-10 dibenzo [*b*, *f*] sélénépinnes et de leurs analogues méthyl-5 dibenzo [*b*, *f*] azépinniques en vue de l'obtention de nouvelles molécules pharmacologiquement actives (P. CAGNIANT et G. KIRSCH).

(16) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 35.

(17) P. CAGNIANT, P. PERIN, G. KIRSCH et D. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 37.

(18) R. A. SMILEY et Ch. ARNOLD, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 257.

(19) J. D. LONDON et L. A. SUMMERS, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3809.

Université de Metz,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Réaction de l'α-hydroxytétrahydropyranne avec les méthylcétones.* Note (*) de MM. **Michel Lagrenée** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

L'α-hydroxytétrahydropyranne réagit sur les méthylcétones en fournissant deux isomères résultant d'une condensation sur les atomes d'hydrogène du groupement méthyle et ceux du groupement méthylène en α du carbonyle. Les proportions des produits obtenus varient suivant les conditions opératoires; ils sont séparés par chromatographie et identifiés par RMN.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que les méthylcétones **1** réagissent avec les α-aminotétrahydropyrannes uniquement par le radical méthyle. La condensation de l'α-hydroxytétrahydropyranne **2** avec **1** donne des résultats différents. Dans ce cas, la substitution d'un hydrogène du groupement méthyle n'est plus sélective; nous obtenons les produits correspondant aux deux possibilités réactionnelles dans des proportions qui varient suivant les conditions opératoires et la méthylcétone utilisée (schéma 1).

1*a* : $R = CH_3$
1*b* : $R = C_2H_5$

Schéma 1

Les deux isomères sont séparés par CPV. L'introduction dans le mélange d'une quantité connue de l'isomère **3** permet de localiser celui-ci sur le chromatogramme; il s'agit de celui qui a le temps de rétention le plus grand. Les proportions de ces composés sont calculées par intégration du chromatogramme.

1 *a* se condense avec **2** selon ([2]) pour donner un mélange contenant 77 % d'(α-tétrahydropyrannyl)-3 butanone-2 **4** *a* et 23 % de **3** *a* avec un rendement global de 35 %. Le spectre de RMN du produit obtenu montre également le singulet $CO-CH_3$ à $\delta = 2{,}1.10^{-6}$ et le triplet $CO-CH_2-CH_3$ à $\delta = 0{,}96.10^{-6}$.

Lorsque le milieu est dilué avec H_2O, le rendement global augmente et la proportion des deux isomères varie dans le sens de l'augmentation de **4** *a* (tableau). **2** réagit en milieu aussi anhydre que possible avec la méthyléthylcétone, en présence de potasse alcoolique ou de triéthylamine, pour donner des mélanges des deux isomères précédemment cités, dans des proportions qui varient, suivant le catalyseur, de 55 à 79 %.

TABLEAU

3 *a* (%)	3 *b* (%)	Conditions expérimentales
79	–	$(C_2H_5)_3N$ (50 ml)
68	–	$(C_2H_5)_3N$ (20 ml)
55	–	KOH/C_2H_5OH (14 g/80 ml)
23	81	NaOH (300 ml H_2O)
20	78	NaOH (450 ml H_2O)
11	–	NaOH (2200 ml H_2O)

Les résultats obtenus lors de la condensation de **2** sur **1** *b* sont différents. Le produit **3** *b* est prépondérent : l'encombrement stérique sur le carbone 3 de la cétone favorise l'attaque de **2** sur le groupement méthyle. Comme précédemment, la proportion de l'isomère **4** *b* augmente lorsque nous effectuons la réaction en milieu plus dilué (tableau). La détection et le calcul des proportions des différents isomères sont faits de la même manière que pour les composés **3** *a* et **4** *a*. **3** *b* et **4** *b* sont séparés par CPV préparative. Le spectre de RMN de **3** *b* est identique à celui d'un composé de structure certaine ([1]), celui du produit **4** *b* est en accord avec la structure proposée.

Schéma 2

Les réactions selon ([2]) sont effectuées en solution aqueuse, ce qui favorise la formation de l'ω-hydroxypentanal. On peut penser que cet aldéhyde-alcool est responsable de la substitution en 3 des méthylcétones. L'encombrement stérique sur le méthylène étant important, ceci explique que les rendements obtenus soient faibles (schéma 2).

Les hydroxy-1 alcène-5 one-7, obtenus intermédiairement, ne sont pas isolables; en effet, ils se cyclisent en **3** et **4**. Ceci sera montré dans une prochaine publication.

CONDENSATION DE **2** AVEC **1** *a*. — *Mode opératoire I*. — La réaction, effectuée selon ([2]), fournit 35 % de produit de condensation constitué d'un mélange de 23 % de **3** *a* et 77 % de **4** *a*. Ces proportions sont déterminées par intégration du chromatogramme et vérifiées par RMN : $\acute{E}_{11}$ 85-98°; RMN (CCl_4) : 1 [(d)+(t) 3 H]; 1,15 à 2 [(m) 6 H]; 2,07 [(s) 3 H]; 2,15 à 2,8 [(m) 7 H]; 3,1 à 4,2 [(m) 3 H].

Mode opératoire II. — Un mélange de 65 g de Δ_2-dihydropyranne et de 126 ml d'HCl N/15 est agité, en maintenant la température entre 20 et 25°, jusqu'à ce que le milieu devienne homogène. Après neutralisation, on ajoute 80 ml d'une solution aqueuse de soude à 10 %, 250 ml d'eau et 130 g de méthyléthylcétone. On agite pendant 6 h et on abandonne pendant 15 h. Après neutralisation, la phase aqueuse est saturée avec NaCl et les produits organiques sont extraits avec deux fois 50 ml d'éther. Les phases éthérées sont séchées sur Na_2SO_4 sec, puis les produits de condensation sont distillés sous pression réduite après avoir chassé l'éther et la méthylcétone en excès. Rdt 46 % d'un mélange de **3** *a* et **4** *a* contenant 80 % de **4** *a*.

Si nous effectuons la réaction précédente en diluant le milieu réactionnel par 2 l d'eau, et en laissant reposer 40 h, après des traitements identiques aux précédents, nous distillons un mélange de produits que nous purifions par entraînement à la vapeur après avoir ajouté 50 ml d'HCl N/15. Rdt 22 % d'un mélange contenant 89 % de **4** *a* et 11 % de **3** *a*.

Mode opératoire III. — Une solution aqueuse de **2** (mode opératoire II) est préparée à partir d'une mole de dihydropyranne. Après neutralisation, la phase aqueuse est saturée avec K_2CO_3. **2** est extrait avec 50 ml d'éther. La phase éthérée est séchée sur K_2CO_3 puis versée dans un mélange de 2 moles de méthyléthylcétone et de 14 g de KOH dissous dans 80 ml d'éthanol. Après 22 h de réaction, on chasse les produits volatils, lave avec 50 ml d'eau et extrait avec 100 ml d'éther. La solution éthérée est séchée sur $CaCl_2$. Après évaporation du solvant, on distille un mélange de **3** *a* et de **4** *a* contenant 55 % de **3** *a*, Rdt 32 %.

Mode opératoire IV. — **2**, préparé à partir de 0,75 mole de dihydropyranne et séché sur K_2CO_3, est versé dans un mélange de 2 moles de méthyléthylcétone et de 0,2 mole de triéthylamine. Après 12 h de réaction, on élimine l'eau formée par distillation azéotropique avec 100 ml de benzène. Les produits de condensation sont distillés sous pression réduite. On obtient un mélange de 68 % de **3** *a* et 32 % de **4** *a*, Rdt 25 %.

2, préparé à partir d'une mole de dihydropyranne et mis en solution dans 50 ml d'éther, est versé dans un mélange de 2 moles de méthyléthylcétone et de 0,5 mole de triéthylamine. Après 1 h de réaction, on ajoute 100 ml de benzène. L'éther est chassé, puis on élimine l'eau formée par distillation azéotropique. On obtient un mélange de **3** *a* et **4** *a* par distillation sous pression réduite, contenant 79 % de **3** *a*, Rdt 17 %.

(α-TÉTRAHYDROPYRANNYL)-3 BUTANONE-2, **4** *a*. — Nous l'obtenons par distillation du mélange obtenu par le mode opératoire II : $É_{19}$ 97°; n_D^{23} 1,451 0; d_4^{23} 0,974; RMN (CCl_4) : 1 (mt) composé de 2 (d); d_1 0,94; J = 7; d_2 1,05; J = 7, 3 H; 1,15 à 2 [(m) 6 H]; 2,06 et 2,07 [(2 s) 3 H]; 2,5 [(mq) J = 7, 1 H]; 3,1 à 4,2 [(m) 3 H] (benzène) : 1,96 et 1,99 [(2 s) 3 H]; 0,84 [(d) J = 7]; 1,05 [(d) J = 6,8] ([3]).

4 *e* est donc constitué d'un mélange de deux diastéréoisomères.

CONDENSATION DE **2** AVEC **1** *b*. — En effectuant la réaction selon ([2]), nous obtenons un mélange de composés que nous purifions par entraînement à la vapeur d'eau (mode opératoire II).

Après les traitements habituels, nous distillons un mélange contenant 81 % de **3** *b* et 19 % de **4** *b*, Rdt 7 %.

En utilisant un mode opératoire identique à II, la proportion de **3** *b* est de 78 %, Rdt 10 %. Ces composés sont séparés par CPV préparative avec une colonne de 6 m de longueur, garnie de « SE 30 » à 30 %.

(α-TÉTRAHYDROPYRANNYL)-3 PENTANONE-2, **4** *b*. — n_D^{23} 1,4510 : RMN (CCl_4) : 0,81 [(t) J = 7,2, 3 H]; 1,1 à 2 [(m) 8 H]; 2,07 [(s) 3 H]; 2,5 [(mq) 1 H]; 3 à 4,2 [(m) 3 H] (3).

(*) Séance du 11 octobre 1976.

(1) C. GLACET, M. LAGRENÉE et G. ADRIAN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 685.

(2) J. COLONGE et P. CORBET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 283.

(3) mt et mq, massif en forme de triplet ou de quadruplet.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse des quatre méthyl amino-3 didésoxy-3.4 D, L-Pentopyrannosides.* Note (*) de MM. **Denis Descours, Daniel Anker** et **Henri Pacheco** (2), présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Après séparation par distillation des isomères *cis* et *trans* du méthoxy-2 époxy-3.4 tétrahydropyranne **3** et traitement à l'ammoniaque on obtient, séparément, les méthyl amino-3 didésoxy-3.4 D L-*thréo* pentopyrannosides **4** α et **4** β. Ces amino-sucres conduisent en quatre étapes, par épimérisation de l'hydroxyle en position 2, aux deux méthyl amino-3 didésoxy-3.4 D, L-*érythro*-pentopyrannosides **9** α et **9** β jusqu'alors inconnus.

Dans un cadre général de recherche : synthèse, structure et propriétés pharmacologiques d'amino-alcools et de leurs dérivés, nous avons développé l'étude de la série de l'amino-3 tétrahydropyrannol-2 [(3), (4)]. Il semblait intéressant d'étendre ce travail aux dérivés trisubstitués et en particulier aux amino-4 dihydroxy-2.3 tétrahydropyrannes qui sont, en fait, des amino-sucres simples : les amino-3 didésoxy-3.4 pentopyrannoses; notre objectif est d'accéder ultérieurement aux nucléosides des dérivés de ces amino-sucres.

L'influence de la stéréochimie sur l'activité pharmacologique étant souvent importante, il semblait utile, avant de procéder aux tests, d'obtenir les quatre isomères. C'est la synthèse de ces nouveaux composés que nous décrivons. Une étude plus détaillée de la synthèse et de la stéréochimie de leurs dérivés sera décrite ultérieurement.

Des travaux antérieurs mentionnent la synthèse totale d'amino-sucres naturels : désosamine (5) mycaminoside (6), ou non naturels, en particulier celle des amino, alkylamino et dialkylamino-3 didésoxy-3.4 pentopyrannosides [(7)-(10)]. Ces derniers travaux concernent tous l'ouverture des époxydes correspondants par l'ammoniaque ou les amines. Cependant, l'action des nucléophiles sur unan hydro-2.3 désoxy-4 *érythro*-pentopyrannoside α ou β ne peut conduire qu'à un dérivé *thréo*. D'autre part, la nécessaire séparation des deux époxydes isomères *cis* et *trans* par chromatographie sur colonne (10) ou par C.G.L. préparative (8) constitue une étape limitante pour des synthèses ultérieures mettant en jeu des quantités suffisantes de substance pour permettre l'expérimentation pharmacologique. Nous avons pu résoudre le problème de la séparation des époxydes par distillation des isomères puis réalisé l'épimérisation de l'hydroxyle en position-2 pour accéder aux dérivés *érythro* jusqu'ici inconnus [(excepté une récente Note de P. M. Collins et coll. qui décrivent une synthèse, différente de la nôtre, du méthyl amino-3 didésoxy-3,4 α-D-*érythro*-pentopyrannoside à partir du méthyl O-isopropylidène 3,4 β-L-*érythro*-pentopyrannoside-2 ulose (11)]. La voie de synthèse que nous décrivons est indiquée dans le schéma ci-après.

L'époxyde **3** est obtenu sans difficulté à partir du dihydropyranne par bromométhoxylation, suivant un procédé déjà utilisé par Mochalin et coll. (12), débromhydratation, puis oxydation selon la technique de Chmielewski et coll. (10).

Malgré la faible différence entre les points d'ébullition des deux époxydes isomères, leur séparation a pu être réalisée par distillation sur une colonne à remplissage : on obtient, à partir de 100 g de mélange *cis, trans* (dans un rapport 2/1) 62 g d'époxyde *cis*, 27 g d'époxyde *trans* et 11 g d'une fraction intermédiaire.

Les époxydes sont traités par l'ammoniaque en tube scellé puis les amino-alcools obtenus sont acétylés. La O-désacétylation sélective est faite par ébullition dans le méthanol en présence de triéthylamine. Ces dérivés acétylés sont également obtenus par acétylation sélective par l'anhydride acétique dans le méthanol.

La mésylation est réalisée selon Crossland et coll. ([13]); pour les deux isomères le mésylate a pu être isolé et cristallisé, il est cependant utilisé brut pour l'étape suivante.

Le mésylate est traité par une solution d'acétate de sodium dans le mélange eau-méthoxy éthanol à l'ébullition ([14]); l'épimérisation de l'hydroxyle en position 2 a lieu par participation anchimérique du groupe acétamide voisin ([15]).

La libération de la fonction amine est ensuite obtenue par action de la soude et conduit aux *érythro* glucosides **9** α et **9** β selon que l'époxyde de départ est *trans* ou *cis*.

Le contrôle de la pureté stéréochimique a été réalisé par C.G.L. aussi bien pour le produit résultant de l'ouverture des époxydes (attaque sélective sur le carbone 4) que pour les produits *érythro* résultant de l'inversion de configuration; dans tous les cas, un seul isomère est obtenu ce qui exclut toute anomérisation au cours des synthèses ou une mésylation incomplète.

Caractéristiques des composés obtenus. — **4** α, F 125° (acétate d'éthyle); **4** β, F 121° (benzène); **5** α, F 147° (benzène); **5** β, F 138-140° (benzène); **6** α, F 146° (benzène); RMN ($CDCl_3$) δ H_1 $4{,}28.10^{-6}$, $J_{1,2} = 5{,}9$ Hz; **6** β, F 147° (benzène); RMN ($CDCl_3$) δ H_1 $4{,}75.10^{-6}$, $J_{1,2} = 2{,}9$ Hz; **7** α, F 163° (acétate d'éthyle); 7 β, F 174° (acétate d'éthyle; **8** α, F 134° (acétate d'éthyle); RMN ($CDCl_3$) δ H_1 $4{,}53.10^{-6}$, $J_{1,2} = 2$ Hz; **8** β, F 142°

(acétate d'éthyle); RMN ($CDCl_3$) δ H_1 4,65.10^{-6}, $J_{1,2}$ = 1,5 Hz; **9** α, F 90° (cyclohexane); **9** β, F 108° (acétate d'éthyle). Les analyses centésimales sont conformes aux formules brutes des différents composés.

TABLEAU

Données RMN des aminoglycosides non acétylés

Produits	Solvants	H_1 (10^{-6})	OCH_3 (10^{-6})	$J_{1,2}$ (Hz)
4 α	$CDCl_3$	4,06	3,52	6,8
	DMSO-d_6	3,96	3,36	6,9
	D_2O	–	–	7,4
4 β	$CDCl_3$	4,69	3,40	2,8
	DMSO-d_6	4,53	3,27	2,9
	D_2O	–	–	–
9 α	$CDCl_3$	4,46	3,47	2,3
	DMSO-d_6	4,27	3,33	1,8
	D_2O	–	–	1,4
9 β	$CDCl_3$	4,64	3,38	2,2
	DMSO-d_6	4,49	3,26	2,4
	D_2O	–	–	–

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(1) Ce travail constitue une partie de la thèse de Doctorat que doit soutenir D. Descours. Il a été effectué avec l'aide du C.N.R.S. (E.R.A. 560) et de la D.R.M.E. contrat n° 75 34 126.

(2) Avec la collaboration de M[lle] Martine Chareire.

(3) D. Anker, D. Descours et H. Pacheco, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 215.
(4) D. Descours, D. Anker et H. Pacheco, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 767.
(5) H. Newman, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1461.
(6) Y. Seiichi et M. Takeshi, *Tetrahedron Lett.*, 1969, p. 4397.
(7) K. Forte, A. Bilow et R. Heinz, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 657.
(8) M. Cahu et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2975.
(9) V. B. Mochalin, Z. I. Smolina et B. V. Unkovskii, *Zh. Org. Khim.*, 5, (12), 1969, p. 2224.
(10) M. Chmielewski et A. Zamojski, *Rocz. Chem.*, 46, 1972, p. 1767.
(11) P. M. Collins, W. G. Overend et V. M. Racz, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1975, p. 181.
(12) V. B. Mochalin et A. N. Kornilov, *Khim. Geterotsikl., Soedin*, 1975, p. 171.
(13) R. K. Crossland et K. L. Servis, *J. Org. Chem.*, 35, (9), 1970, p. 3195.
(14) L. Goodman, *Adv. Carbohyd. Chem. Biochem.*, 22, 1967, p. 109.
(15) S. Winstein et R. Boschan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4669.

Laboratoire de Chimie biologique,
Institut national
des Sciences appliquées de Lyon,
E.R.A. C.N.R.S. n° 560,
Bât. 406,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de transfert d'énergie triplet-triplet en solution : valérophénone-méthyl-*1 *naphtalène.* Note (*) de MM. **Roger Salvin**, **Jean Meybeck** et **Jean Faure**, présentée par M. Georges Champetier.

La connaissance de la constante de vitesse de désactivation triplet-triplet pour le transfert valérophénone-méthyl-1 naphtalène dans le benzène à 30°C nous a permis de vérifier les hypothèses de P. J. Wagner qui suggérait que ce transfert est partiellement contrôlé par la diffusion du donneur et de l'accepteur.

Nous déterminons alors les paramètres cinétiques de ce transfert à partir des lois classiques de la diffusion.

La cinétique de transfert d'énergie triplet-triplet a déjà fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2)].

Suivant le schéma de désactivation : $D^* + A \overset{K_q}{\rightarrow} D + A^*$ la constante de désactivation K_q est généralement assimilée à la constante de vitesse d'un processus contrôlé par la diffusion du donneur et de l'accepteur : $K_q = K_{diff}$.

Plusieurs expression sont déjà été proposées pour K_{diff} [(3) à (11)], elles dérivent de l'expression plus générale de Sveshnikoff (12) tirée de la théorie de Smoluchowski (13) et qui est la suivante :

$$K_{diff} = \frac{4\pi r DN}{1\,000}\left(1 + \frac{r}{\sqrt{D\tau}}\right) \tag{1}$$

où : $D = D_a + D_d$ est la somme des constantes de diffusion de l'accepteur et du donneur.

$r = r_a + r_d$ est la somme des rayons de collision du donneur et de l'accepteur; τ, la durée de vie du donneur; et N, le nombre d'Avogadro.

Dans le cas particulier des cétones aromatiques donnant lieu à des réactions de Norrish type 2, telle que la valérophénone, P. J. Wagner a montré que le transfert triplet-triplet n'est que partiellement contrôlé par la diffusion c'est-à-dire $K_q < K_{diff}$ (14). Il propose alors le schéma de désactivation suivant :

$$D^* + A \underset{K_{diff}^{-1}}{\overset{K_{diff}}{\rightleftarrows}} [D^* \ldots A] \overset{K_{el}}{\rightarrow} D + A^*.$$

K_{diff}^{-1} est la constante de vitesse inverse de la diffusion où D^* et A se séparent dans la paire collisionnelle $[D^* \ldots A]$ sans réagir. K_{el} est la constante de vitesse de transfert électronique donnée par la théorie de Dexter-Inokuti-Hirayama [(15), (16)].

L'efficacité de transfert peut être définie par la probabilité de réaction α de la paire collisionnelle :

$$\alpha = \frac{K_{el}}{K_{el} + K_{diff}^{-1}} = \frac{K_q}{K_{diff}}. \tag{2}$$

Cependant, la durée de vie triplet de la valérophénone n'était pas connue, et ces résultats ont été établis de façon relative en faisant varier la viscosité du solvant et en supposant que la durée de vie du triplet était invariable.

Mais la mesure récente de cette durée de vie triplet [17] nous permet de lever cette incertitude; et nous nous proposons dans la présente Note de vérifier la validité des hypothèses de P. J. Wagner et de préciser les paramètres cinétiques de transfert valérophénone-méthyl-1 naphtalène.

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES CINÉTIQUES DE TRANSFERT. — L'inhibition de la réaction de coupure dans la valérophénone par le méthyl-1 naphtalène conduit à une constante de Stern-Volmer $K_{SV} = K_q . \tau = 38 \pm 2$ l.mole^{-1} [18], comme τ est égale à $4 \pm 0{,}3.10^{-9}$ s alors $K_q = 9{,}6 \pm 1{,}2.10^9$ l.mole^{-1}.s^{-1}.

TABLEAU

Valeurs des paramètres cinétiques pour le transfert d'énergie triplet-triplet valérophénone-inhibiteur

	K_{SV} M^{-1}	τ 10^{-9} s	K_q 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$	K_{diff} 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$	K_{diff}^{-1} 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$	K_{el} 10^9 s^{-1}	α
I.	36	7,2	5	15,5	5,7	90	0,32
II.	38 ± 2	4 ± 0,3	9,6 ±1,2	18± 0,1	5,7	74 ± 12	0,56 ±0,04

I inhibiteur, 2.5-diméthyl-2.4-hexadiène dans le benzène à 25°C [14].
II inhibiteur, méthyl-1 naphtalène dans le benzène à 30°C.

K_{diff} a été calculée à partir de l'équation (1); les constantes de diffusion ont été tirées de l'abaque d'Othmer et Thakar liant les constantes de diffusion aux chaleurs de vaporisation [19] :

$$D_d = 1{,}6.10^{-5}\,\text{cm}^2.\text{s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad D_a = 1{,}8.10^{-5}\,\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

La constante de diffusion pour le méthyl-1 naphtalène D_a est analogue à celle du biphényle mesurée par Sandquist [20] dans le benzène à 30°C.

Les rayons de collision ont été assimilés aux valeurs calculées par Gorrell et Dubois [7] qui sont de l'ordre de 3.10^{-8} cm pour des molécules de cette taille.

K_{diff}^{-1} est donnée par la relation $K_{diff}^{-1} = 6\,D/r^2$.

Le tableau résume les valeurs ainsi calculées en comparaison de celles de P. J. Wagner.

DISCUSSION. — On constate effectivement que $K_q < K_{diff}$ et que le transfert est partiellement contrôlé par la diffusion conformément aux premières études indirectes de Wagner. Toutefois la détermination de α diffère quelque peu de celle de Wagner à cause des écarts entre les durées de vie triplet.

Pour le transfert triplet-triplet acétophénone-naphtalène Takemura et coll. [21] ont trouvé en photolyse laser dans l'isooctane à 25°C une valeur de K_q égale à 10.10^9 l.mole^{-1}.s^{-1}; ce qui conduit à une valeur de α égale à 0,52 avec $K_{diff} = 19{,}1.10^9$ l.mole^{-1}.s^{-1}. L'accord est bon avec nos résultats et montre bien que pour des molécules de taille comparable comme l'acétophénone et la valérophénone, dans des solvants de viscosité voisine

(benzène à 30°C : 0,61 cp; isooctane à 25°C : 0,51 cp), la cinétique de transfert d'énergie a les mêmes caractéristiques, quoique les durées de vie des triplets correspondants soient très différentes (acétophénone : $\tau = 1{,}6.10^{-6}$ s).

La constante de vitesse électronique est proche de la valeur mesurée par Anderson et coll. ([23]) pour le transfert benzophénone-méthyl-1 naphtalène en photolyse laser picoseconde :

$$K_{el} = 5{,}5.10^{10}\,s^{-1}.$$

Cette étude sera étendue au cas où le donneur est un polymère comme la polyacrylophénone.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) H. J. BACKSTROM et K. SANDROS, *Acta. chem. Scand.*, 12, 1958, p. 823.
([2]) C. PORTER et F. WILKINSON, *Proc. Roy. Soc.*, A 264, 1961, p. 1.
([3]) P. DEBYE, *Trans. Elec. Soc.*, 82, 1942, 265.
([4]) E. MC GLAUGHLIN, *Trans. Farad. Soc.*, 55, 1959, p. 28.
([5]) A. OSBORNE et C. PORTER, *Int. Symp. Free Radicals*, Cambridge, 1963.
([6]) W. WARE et J. NOVROS, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3247.
([7]) J. H. CORRELL et J. T. DUBOIS, *Trans. Farad. Soc.*, 63, 1967, p. 347.
([8]) J. YGUERABIDE, M. A. DILLON et M. BURTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1964, p. 3040.
([9]) C. R. MULLIN, M. A. DILLON et M. BURTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1964, 3053.
([10]) Y. ELKANA, J. FEITELSON et E. KATCHALSKI, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 2399.
([11]) E. Z. STEINBERG et E. KATCHALSKI, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 2414.
([12]) B. SVESHNIKOFF, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3247.
([13]) M. VON SMOLUCHOWSKI, *Z. Phys. Chem.*, 92, 1917, 129.
([14]) P. J. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2232.
([15]) D. L. DEXTER, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 836.
([16]) M. INOKUTI et F. HIRAYAMA, *J. Chem. Phys.*, 43, 1963, p. 1968.
([17]) D. J. LOUGNOT, J. P. FOUASSIER et J. FAURE, *J. Chim. Phys.*, 1, 1975, p. 125.
([18]) Nos propres mesures, conformes à celles de la littérature.
([19]) D. F. OTHMER et M. S. THAKAR, *Ind. and Ing. Chem.*, 45, 1953, p. 589.
([20]) L. SANDQUIST et P. A. LYONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1927, p. 2450.
([21]) T. TAKEMURA, H. BABA et M. FUJITA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 1973, p. 2625.

R. S. et J. M. :
École supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Photochimie,
associé au C.N.R.S. n° 135,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex;*

J. F. :
École supérieure de Chimie de Mulhouse,
Laboratoire de Photochimie générale,
E.R.A. n° 386,
3, *rue Alfred-Werner,*
68093 *Mulhouse Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-propanal. Mise en évidence d'un clathrate* X.17 H_2O. Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso**, Mmes **Claude Caranoni** et **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases du binaire eau-propanal, (Pa) établi pour la première fois, révèle l'existence d'un clathrate de type II : Pa.17 H_2O à fusion non congruente (−10,5°C) et d'un tétrahydrate à décomposition péritectique (−31°C) qui participe à une eutexie stable à −85°C. Lorsque le tétrahydrate ne cristallise pas, une eutexie métastable apparaît à −88°C. Si le clathrate ne se forme pas, la décomposition péritectique métastable du tétrahydrate se situe à −32,5°C. Une zone de démixtion étendue existe au-dessus d'une monotexie à −10°C.

Dans le but de rechercher de nouveaux hydrates-clathrates, après avoir systématiquement étudié les binaires que l'eau forme avec des hétérocycles oxygénés ([1]) et azotés ([2]), nous avons plus récemment mis en œuvre de petites molécules linéaires organiques, parfois citées comme génératrices de clathrates ([3]), de diamètre compris entre 5 et 7 Å. C'est ainsi que nous avons étudié les systèmes eau-acétone ([4]), eau-CH_2Cl_2, eau-$CHCl_3$, eau-CCl_4 ([5]), eau-éthanal ([6]), eau-*n* et isobutanal ([7]). Les diagrammes de phases établis nous ont permis de préciser le domaine du clathrate de type II de l'acétone : X.17 H_2O, de révéler quatre nouveaux clathrates lacunaires X.34 H_2O avec X = CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, iso-C_3H_7-CHO et un tétrahydrate de l'éthanal.

L'étude du système eau-propanal s'imposait d'autant plus qu'aucune investigation, même sommaire, de ce binaire n'avait été entreprise. La description du diagramme de phases H_2O-C_2H_5.CHO (Pa), riche de deux espèces chimiques nouvelles Pa.17 H_2O et Pa.4 H_2O fait l'objet de la présente Note.

L'aldéhyde employé est un produit « Carlo-Erba ». Il doit être conservé à l'abri de l'humidité et de l'oxygène de l'air, ses solutions ont tendance à devenir acides par auto-oxydation. Le phénomène peut être freiné par trempe rapide du système dans l'azote liquide. Le produit pur fond à −81°C en accord avec la valeur indiquée dans les tables de constantes ([8]). Il cristallise aisément, ainsi que ses solutions, par trempe dans l'azote liquide, cependant ce traitement thermique ne permet pas de révéler toutes les phases intermédiaires, nous verrons que la cristallisation du clathrate Pa.17 H_2O nécessite au contraire un refroidissement progressif des solutions étendues.

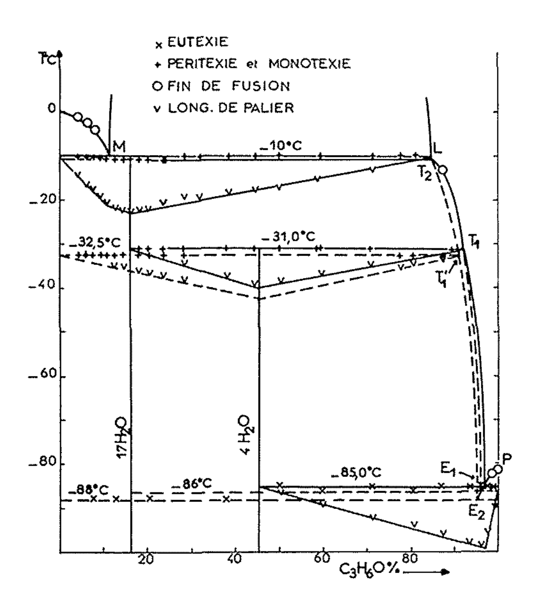
L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges de masses constantes bien cristallisés ([9]) a permis d'établir le diagramme de phase reproduit sur la figure, l'axe des abscisses correspondant aux concentrations pondérales, celui des ordonnées aux températures exprimées en degrés Celsius.

L'étude calorimétrique des paliers d'invariance conduit à la construction des triangles de Tammann dont les sommets précisent la composition des phases en équilibre. Ils sont tracés directement sous les horizontales d'invariance et fixent ainsi les formules des hydrates.

Les phénomènes invariants sont au nombre de six : quatre stables, deux métastables. Nous les commenterons par ordre de température croissante.

Les eutexies : métastable = −88°C; *stable* = −85,0°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges de concentration inférieure à 45 % accusent à l'échauffement un palier d'invariance à −88°C dont la longueur croît avec la concentration. Cet accident est métastable car il suffit d'une nouvelle trempe dans l'azote liquide pour qu'il n'apparaisse plus au chauffage suivant.

Par contre, les mélanges titrant plus de 45 % fournissent tous des thermogrammes présentant à −85,0°C un seul palier très net et mesurable. La construction triangulaire



qui en résulte, visible sur la figure à cette température, montre qu'il s'agit d'une eutexie à laquelle participe le propanal solide et un premier hydrate en équilibre avec un liquide E_1 :

$$\text{à } -85{,}0°\text{C :} \qquad \text{hydrate}_1\,(45{,}4\,\%)+\text{Pa}_{(s)} \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{liq}\,E_1\,(97{,}0\,\%).$$

Le palier métastable est trop faible pour être mesuré, nous en indiquons cependant l'interprétation partielle

$$\text{à } -88°\text{C :} \qquad \text{glace}+\text{Pa}_{(s)} \xrightarrow{\text{échauffemnet}} \text{liq}\,E_2.$$

Les péritexies : métastable = −32,5°C; *stable* = −31,0°C. — Les courbes d'analyse thermique, des mélanges de concentration inférieure à 91 % traités de manière à obtenir la cristallisation totale de l'hydrate 1, signalent un palier à −32,5°C; qui, exploité calorimétriquement, donne le triangle porté à cette température sur la figure. Il traduit donc la décomposition péritectique de l'hydrate 1 en glace et liquide T'_1 suivant la réaction

$$\text{à } -32{,}5°\text{C :} \qquad \text{hydrate}_1\,(45\,\%) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{glace}+\text{liq}\,T'_1\,(91\,\%).$$

Il semblerait donc que cet hydrate 1 soit la seule combinaison formée par les deux constituants. Cependant sur les thermogrammes des échantillons de concentration moyenne le palier paraît double ou décalé à −31°C. D'autre part l'examen aux rayons X de cristaux obtenus par refroidissement lent de solutions étendues fait apparaître les raies caractéristiques des clathrates de type II.

En tenant compte de ces remarques de nouveaux mélanges furent refroidis au cryostat jusqu'à −30°C puis trempés dans l'azote liquide avant d'être thermo-analysés. Dans ces conditions les enregistrements ne montrèrent ni l'accident à −88°C ni celui à −32,5 remplacé pour les concentrations supérieures à 16 % par un palier très net à −31°C à partir duquel on peut construire le triangle de Tammann visible sur la figure. Il traduit la réaction stable de décomposition de l'hydrate 1 en hydrate 2 et liquide T_1 :

à −31°C : $\text{hydrate}_1\,(45{,}4\,\%) \rightarrow \text{hydrate}_2\,(16\,\%) + \text{liq}\,T_1\,(92\,\%)$.

Trois réactions invariantes contribuent à fixer la formule de l'hydrate 1 (45,4 %) : Pa.4 H_2O.

La péritexie et la monotexie à −10,5, −10°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges titrant moins de 85 % montrent à −10,5 ± 0,5°C un palier complexe qui totalise deux phénomènes. Nous l'avons observé chaque fois qu'un clathrate se forme à partir d'un corps très insoluble dans l'eau, la décomposition de l'édifice est immédiatement suivie de la démixtion en deux phases liquides [(1), (2), (5)]. La construction basée sur les longueurs des paliers n'est plus un triangle mais un quadrilatère s'appuyant sur l'horizontale moyenne d'invariance. L'un des sommets donne la composition de la phase qui se décompose : 16 %. Nous pouvons donc écrire l'équilibre de peritexie

à −10,5°C : $\text{hydrate}_2\,(16\,\%) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{glace} + \text{Liq}\,T_2\,(84{,}5\,\%)$,

tandis que la monotexie quasi simultanée qui suit est notée

à −10°C : $\text{glace} + \text{Liq}\,L\,(84\,\%) \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Liq}\,M\,(11\,\%)$,

16 % de propanal dans l'hydrate entraînent la formule Pa.17 H_2O que l'examen radiocristallographique confirme puisqu'il révèle l'isotypie de cette phase avec celles bien connues : THF.17 H_2O (10). Il s'agit donc d'un clathrate de type II avec occupation totale des 8 lacunes hexakaïdécaédriques de la maille de 17 $Å^3$ formée par 136 molécules d'eau.

Le liquidus est formé de plusieurs tronçons. — *La branche de glace* composée de 2 parties : OM bien renseignée par les températures de fin de fusion relevées sur les courbes d'analyse thermique et LT_2 très brève, mais présentant un prolongement métastable très étendu $T_2T'_1E_2$. Entre ces deux portions se situe l'immense zone de démixtion dont nous ne connaissons que les points de départ M et L.

La branche du clathrate Pa.17 aq, LT_1 avec un prolongement métastable T_1E_3 qui aboutit à un deuxième eutectique métastable E_3 que nous n'avons pas repéré, mais qui se situe nécessairement entre −85 et −88°C.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition Pondérale (Pa %)	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable E_1	−85,0	97,5	Liq $E_1 \rightarrow$ Pa.4 aq + $Pa_{(s)}$
Eutexie métastable E_3	−86	96	Liq $E_3 \rightarrow$ Pa.17 aq + $Pa_{(s)}$
Eutexie métastable E_2	−88	95	Liq $E_2 \rightarrow$ Glace + $Pa_{(s)}$
Péritexie stable T_1	−31,0	92,3	Pa.17 aq + Liq $T_1 \rightarrow$ Pa.4 aq
Péritexie métastable T'_1	−32,5	91	Glace + Liq $T'_1 \rightarrow$ Pa.4 aq
Péritexie stable T_2	−10,5	84,5	Glace + Liq $T_2 \rightarrow$ Pa.17 aq
Monotexie M.L.	−10	11 (M) 84 (L)	Liq M $\rightarrow$ Glace + Liq L

La branche du tétrahydrate stable T_1E_1, *et celle du propanal cristallisé* qui s'abaisse de −81 à −85°C le long de PE_1 prolongée métastablement en $E_1E_3E_2$.

Ce prolongement métastable permet de fixer approximativement la composition des liquides E_2 (95 %) et E_3 (96 %) ainsi que la température de ce deuxième eutectique métastable (−86°C) que nous écrivons donc

$$\text{à } -86°\text{C}: \qquad \text{Pa.17.aq} + \text{Pa}_{(s)} \xrightarrow{\text{échauffement}} \text{Liq } E_3 (96\,\%).$$

Le tableau rassemble les points remarquables du diagramme et les équilibres invariants.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Sol. State Chem.* 8, 1973, p. 304.
(2) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
(3) G. A. JEFFREY et R. K. MACMULLAN, *Progr. Inorg. Chem.*, 8, 1967, p. 43.
(4) J. C. ROSSO, C. CANALS et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 699.
(5) J. KALOUSTIAN, C. CARANONI, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Rev. Chim. min.*, 13, 1976, p. 334.
(6) J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 395.
(7) J. C. ROSSO, C. CARANONI et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 91.
(8) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e éd., 1973-1974, C.R.C. Press.
(9) A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, Masson, Paris, 1973.
(10) C. W. MAK et R. K. MACMULLAN, *J. Phys. Chem.*, 42, 18, 1965, p. 2732.

L. C. et J. C. R. :
Laboratoire de Chimie Physique minérale et macromoléculaire, U.E.R. scientifique de Luminy, 70, route Léon-Lachamp, 13288 Marseille Cedex 2;

C. C. :
Laboratoire de Cristallographie Physique, Université d'Aix-Marseille III, *Centre de Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré,* 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isothermes d'hydratation des saponites sodiques et calciques.* Note (*) de M[lle] **Cristina de la Calle**, M[me] **Hélène Suquet** et M. **Henri Pezerat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les propriétés caractéristiques des phyllites 2/1 à déficit de charge tétraédrique, mises en évidence avec les minéraux sodiques, sont ici généralisées au cas des minéraux calciques à l'aide d'une saponite.

Il a été montré que dans les phyllosilicates 2/1 à déficit de charge tétraédrique, on rencontre fréquemment les propriétés suivantes :

— des domaines d'hydratation homogène (les courbes donnant les distances interréticulaires d_{001} en fonction de la pression relative présentent alors des paliers);

— des isothermes d'hydratation en paliers;

— une organisation structurale tridimensionnelle.

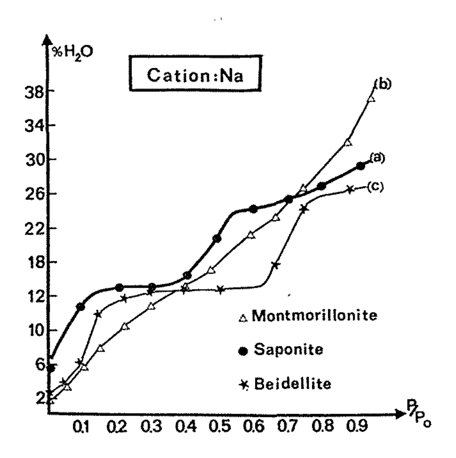


Fig. 1

Ces résultats ont été obtenus avec la beidellite-Na ([1]) et avec la vermiculite-Na ([2]). Ces phénomènes n'ont pas été observés avec la beidellite-Ca [([1]), ([3])]. Pour ce minéral, Glaeser et Mering ont noté la disparition de l'ordre tripériodique ainsi que l'absence de palier sur l'isotherme d'hydratation.

Nous avons précédemment mis en évidence ([4]) que la saponite-Na de Kozakóv (Tchécoslovaquie) présentait des domaines d'hydratation homogène et un réseau cristallin tripériodiquement organisé. L'isotherme d'hydratation de cette saponite, obtenue à pression de vapeur d'eau décroissante à 22°C (*fig.* 1 *a*) montre l'existence de deux paliers correspondant respectivement à l'hydrate à deux couches et à l'hydrate à une couche. Ce comportement est donc identique à celui des autres phyllites sodiques à substitutions tétraédriques.

A l'état naturel, c'est-à-dire calcique, la saponite de Kozakóv présente une isotherme d'hydratation (*fig.* 2 *a*) caractérisée par un palier de grande étendue correspondant à l'existence de l'hydrate à deux couches stabilisé par la formation d'ions hexahydratés $[Ca (H_2O)_6]^{2+}$. La distance interréticulaire de cet hydrate varie peu entre 20 et 100 % d'humidité relative.

Lorsque la saponite naturelle (calcique) est longuement broyée et traitée quatre fois, à froid par une solution de $CaCl_2$ (1 N), on obtient une isotherme (*fig.* 2 *b*) dont le palier est moins bien marqué que dans celle du minéral brut. On observe que la quantité d'eau fixée est plus importante que dans le cas précédent. Le traitement mécanique du broyage a eu pour effet d'augmenter la surface externe du minéral et par suite la quantité d'eau

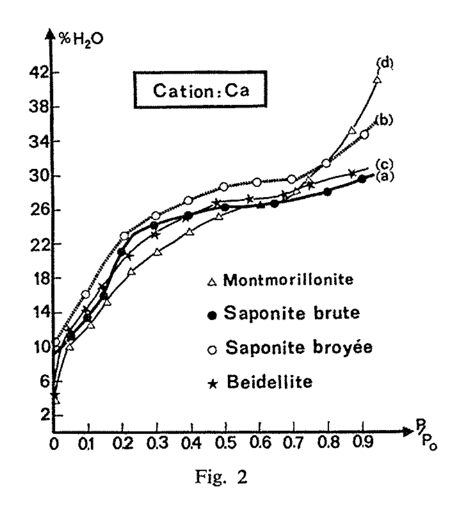


Fig. 2

fixée à la surface des cristallites. De plus, ce traitement a aussi pour conséquence de créer un désordre dans l'empilement des feuillets, ce qui se traduit par la perte de l'ordre tripériodique ([4]).

Ainsi certaines des propriétés caractéristiques de la saponite-Ca, mises en évidence avec un minéral brut, apparaissent-elles fragiles : ce minéral une fois traité et broyé a tendance à présenter des caractéristiques voisines de celles de la beidellite-Ca. Pour ce dernier minéral, on doit aussi rappeler le petit nombre des substitutions tétraédriques. En effet, dans ce minéral, le déficit total de charge provient des substitutions en couches tétraédrique et octaédrique (minéral « mixte »). Ceci contribue probablement à expliquer que l'isotherme de ce minéral calcique (*fig.* 2 *c*) ne se confond pas avec celles des minéraux à substitutions octaédriques (*fig.* 2 *d*) mais semble intermédiaire entre ces derniers et celui de la saponite-Ca brute (*fig.* 2 *a*).

L'existence de domaines d'hydratation homogène, d'isotherme d'hydratation en paliers et d'organisation tridimensionnelle pour la saponite-Ca de Kozakóv permet de généraliser ces propriétés aux phyllites calciques à déficit de charge tétraédrique. Toutefois, la saponite de Kozakóv est un cas favorable en raison de sa genèse à l'état calcique et de son nombre élevé de substitutions Si-Al (0,7 par demi-maille).

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) R. GLAESER et J. MERING, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 463.
([2]) H. VAN OLPHEN, *J. Colloid Science*, 20, 1965, p. 822.
([3]) R. GLAESER, I. MANTINE et J. MERING, *Bull. groupe fr. des Argiles*, XIX, 1967, p. 125.
([4]) H. SUQUET, C. DE LA CALLE et H. PEZERAT, *Clays and clay Minerals*, 23, 1975, p. 1.

C. de la C :
Instituto de Quimica Inorganica,
Facultad de Quimicas,
Madrid 3 *Espagne;*

H. S. et H. P. :
Laboratoire de Chimie des Solides,
E. R. 133,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230, *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solubilité du silicium dans les alliages liquides* Ga_xAl_{1-x}. Note (*) de Mme **France Chevrier**, transmise par M. Louis Néel.

Un calcul des courbes liquidus du système ternaire Ga-Al-Si est effectué sur la base des solutions pseudo-régulières. Des mesures expérimentales de solubilité du silicium dans les liquides Ga-Al confirment les résultats des calculs.

Le gallium et l'aluminium sont parmi les différents solvants métalliques ceux qui dissolvent le plus fortement le silicium à basse température [([1]) à ([4])]. Le diagramme de phases du système Al-Si est caractérisé par la présence d'un eutectique dont la température est égale à 577°C pour une solubilité de 11,3 at.% de silicium. Avec le système Ga-Si,

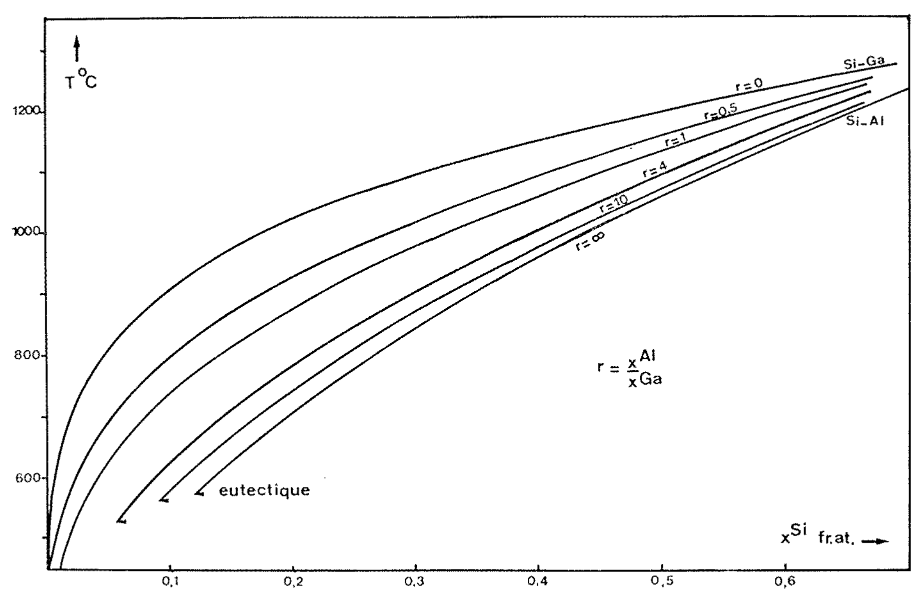


Fig. 1. — Courbes de solubilité du silicium dans les alliages gallium-aluminium calculées pour différentes valeurs de $r = x_{Al}/x_{Ga}$. Les flèches donnent les températures eutectiques extrapolées d'après les résultats expérimentaux obtenus pour $x_{Al} = 1$, 0,5 et 0,3.

l'eutectique est proche du point de fusion du gallium (29,8°C) ([5]). L'utilisation de bains riches en gallium aura donc pour effet de réduire la température de l'eutectique, tout en conservant une solubilité en silicium non négligeable. Cet article précise comment évolue la solubilité du silicium avec la composition du solvant.

Calcul des courbes liquidus du système Ga-Al-Si. — Pour la solution liquide ternaire en équilibre avec le silicium solide, la courbe liquidus est décrite par l'équation

$$\ln \gamma_{Si} X_{Si} = \frac{\Delta H_{Si}^F}{R}\left(\frac{1}{T_{Si}^F} - \frac{1}{T}\right), \qquad (1)$$

ΔH_{Si}^F et T_{Si}^F sont l'enthalpie et la température de fusion du silicium, X_{Si} la fraction atomique d'équilibre correspondant à la température T, γ_{Si} est un coefficient d'activité donné en

fonction de l'énergie libre du mélange partielle $\overline{\Delta F_{Si}}$ par

$$\text{(2)} \qquad RT \ln \gamma_{Si} = \overline{\Delta F_{Si}}.$$

Si $\overline{\Delta F}$ est l'énergie libre de mélange totale,

$$\text{(3)} \qquad \overline{\Delta F_{Si}} = \overline{\Delta F} + (1 - x_{Si}) \left(\frac{\partial \overline{\Delta F}}{\partial x_{Si}} \right)_{x_{Al}/x_{Ga} = Cte}.$$

L'approximation des solutions pseudo-régulières consiste d'une part à exprimer $\overline{\Delta F}$ sous la forme

$$\text{(4)} \qquad \overline{\Delta F} = W_{Si-Al} X_{Si} X_{Al} + W_{Si-Ga} X_{Si} X_{Ga} + W_{Ga-Al} X_{Ga} X_{Al},$$

d'autre part à supposer les paramètres d'interaction W_{ij} fonctions linéaires de la température

$$\text{(5)} \qquad W_{ij} = a_{ij} - b_{ij} T.$$

Une méthode simple ([6]) est d'exprimer les fractions atomiques X_{Ga} et X_{Al} en fonction d'un paramètre $r = X_{Al}/X_{Ga}$.

Compte tenu de l'équation de conservation $X_{Ga} + X_{Al} + X_{Si} = 1$, on trouve

$$\text{(6)} \qquad X_{Ga} = \frac{1 - X_{Si}}{1 + r} \quad \text{et} \quad X_{Al} = \frac{1 - X_{Si}}{1 + (1/r)}.$$

L'introduction des équations (3), (4) et (6) dans (2) donne

$$\text{(7)} \qquad RT \ln \gamma_{Si} = \frac{(1 - X_{Si})^2}{1 + r} \left[W_{Si-Ga} + r W_{Si-Al} - \frac{r}{1 + r} W_{Ga-Al} \right],$$

soit, compte tenu de (1) et (5) :

$$\text{(8)} \qquad T = \frac{(\Delta H^F_{Si}/R) + A (1 - x_{Si})^2}{(\Delta S^F_{Si}/R) + B (1 - x_{Si})^2 - \ln x_{Si}},$$

avec

$$A = \frac{a_{Si-Ga} + r a_{Si-Al} - (r/1 + r) a_{Ga-Al}}{R (1 + r)}$$

et

$$B = \frac{b_{Si-Ga} + r b_{Si-Al} - (r/1 + r) b_{Ga-Al}}{R (1 + r)}.$$

L'équation (8) a été résolue à partir des données thermodynamiques suivantes, extraites de la littérature ([3]) et ([4]) :

$$\Delta H^F_{Si} = 12{,}1 \text{ (kcal/at.g)}; \qquad \Delta S^F_{Si} = 7{,}189 \text{ (cal/at.g.K)};$$
$$R = 1{,}987 \text{ (cal/at.g.K)}; \qquad a_{Si-Ga} = 3\,250 \text{ (cal/at.g)};$$
$$a_{Si-Al} = -4\,140 \text{ (cal/at.g)}; \qquad a_{Ga-Al} = 104 \text{ (cal/at.g)};$$
$$b_{Si-Ga} = 0{,}83 \text{ (cal/at.g.K)}; \qquad b_{Si-Al} = -1{,}22 \text{ (cal/at.g.K)};$$
$$b_{Ga-Ai} = 0 \text{ (cal/at.g.K)}.$$

Les résultats des calculs sont donnés figure 1 pour différentes valeurs de r.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — La méthode utilisée consiste à saturer le liquide, à température constante, avec une charge de silicium en excès. Le solvant et le silicium sont introduits dans un tube en quartz pyrographité, scellé sous vide. Un étranglement dans le tube

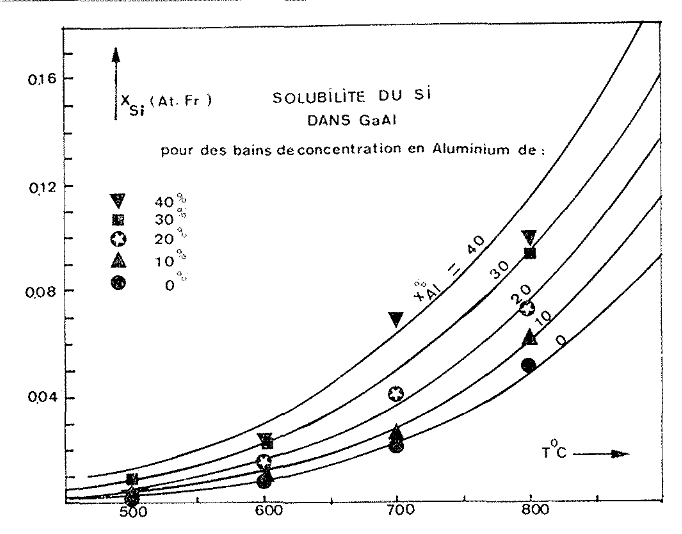


Fig. 2. — Comparaison des courbes calculées (traits pleins) avec les résultats expérimentaux dans le domaine des bains riches en gallium.

permet la séparation entre le bain saturé et le silicium non dissous par simple basculement de l'ampoule. La saturation de la solution est effectuée sous vibrations durant 24 h. La perte de poids de silicium donne directement la solubilité.

L'ensemble des résultats expérimentaux est précisé sur la figure 2 pour les bains $Ga/Ga_{0,90}Al_{0,10}/Ga_{0,80}Al_{0,20}/Ga_{0,70}Al_{0,30}/Ga_{0,60}Al_{0,40}$ entre 500 et 800°C.

Des expériences d'analyse thermique différentielle ont également été effectuées avec des liquides $Ga_{0,70}Al_{0,30}$ et $Ga_{0,50}Al_{0,50}$ contenant un excès de silicium. Les températures des eutectiques Al-Si correspondantes sont respectivement 279,5 ± 3,5°C et 389 ± 6°C. Elles sont très proches des températures liquidus du système Ga-Al.

CONCLUSION. — Cette étude fait apparaître un excellent accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées dans le domaine des solutions liquides riches en gallium. Les valeurs des paramètres d'interaction, déterminées à partir des équilibres binaires ([3]), restent donc utilisables pour le traitement des équilibres ternaires GaAlSi. Ce résultat joint à la simplicité des calculs confirme le gros intérêt pratique du modèle des solutions régulières pour ce type de diagramme ternaire.

(*) Séance du 20 septembre 1976.

(1) P. H. KECK et J. BRODER, *J. Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 521.
(2) D. BERTHON, G. PETOT-ERVAS, C. PETOT et P. DESRE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1939.
(3) C. D. THURMOND et M. KOWALSCHIK, *Bell System Techn. J.*, 39, 1960, p. 169.
(4) B. GIRAULT, F. CHEVRIER, A. JOULLIE et C. BOUGNOT, *ECCG-1*, Zurich, poster D20, septembre 1976 (à paraître).
(5) E. M. SAVITSKII, V. V. BARON et M. A. TYLKINA, AN S.S.S.R. 1956, p. 37.
(6) K. LEHOVEC et A. SLOBODSKOY, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 65.
(7) M. B. PANISH et M. ELEGEMS, *Progress in Sol. State Chem.*, 7, 1972, p. 39.

Laboratoire de Physique expérimentale,
Université des Sciences
et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. – *Cinétique de la réaction d'oxydation du neptunium tétravalent par l'acide nitrique, catalysée par l'acide nitreux.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Moulin** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

La cinétique de la réaction

$$Np^{4+} + 1/2\ NO_3^- + 3/2\ H_2O \rightarrow NpO_2^+ + 1/2\ HNO_2 + 5/2\ H^+$$

a été étudiée dans l'acide nitrique 1 M à 50°C. Suivant les concentrations de l'acide nitreux, deux lois de vitesse ont été observées

$$-d[Np^{IV}]/dt = k\,[Np^{IV}].[Np^{V}] \quad \text{et} \quad -d[Np^{IV}]/dt = k'\,[Np^{V}].$$

Un mécanisme reposant sur l'oxydation du neptunium V, puis sur la réaction du neptunium VI avec le neptunium IV est proposé.

La réaction (A) est très lente à la température ordinaire

$$\text{(A)} \qquad Np^{4+} + 1/2\,NO_3^- + 3/2\,H_2O \rightarrow NpO_2^+ + 1/2\,HNO_2 + 5/2\,H^+.$$

Les expériences ont été faites à 50°C, dans des solutions $[HNO_3] = 1$ M, $[Np] = 1{,}2.10^{-2}$ M (dans la majorité des cas) et $[HNO_2]$ variable. Les variations de $[Np^{IV}]$ et de Log $[Np^{IV}]$ en fonction du temps ne sont jamais linéaires ce qui montre que l'ordre de la réaction par rapport au neptunium IV n'est ni 0 ni 1.

Par contre, sauf en début de manipulation quand la concentration de l'acide nitreux est faible, l'expression Log $([Np^{IV}]/[Np^{V}])$ est linéaire en fonction du temps, ce qui montre que l'équation de vitesse est du type

$$-d[Np^{IV}]/dt = k[Np^{IV}].[Np^{V}] \quad (\textit{fig. } 1).$$

Notons de plus que les pentes des droites décroissent quand $[HNO_2]$ croît.

A la figure 2, nous avons représenté les variations des constantes de vitesse en fonction des concentrations de l'acide nitreux (la concentration de l'acide nitreux varie beaucoup au cours de certaines manipulations. La longueur des tirets représente l'évolution de la concentration de l'acide nitreux, au cours d'une même manipulation). La pente de la droite tracée sur la figure 2 vaut $-0{,}45$, ce qui correspond à un ordre de $-1/2$ pour l'acide nitreux.

A la figure 3, nous avons représenté l'évolution de Log $[Np^{V}]$ en fonction du temps, pour des manipulations où la concentration initiale d'acide nitreux est faible.

Quand $[HNO_2] > [Np^{V}]$, Log $[Np^{V}]$ est fonction linéaire du temps, et les pentes des droites sont indépendantes des concentrations de l'acide nitreux, ce qui montre que l'équation de vitesse est du type

$$-d[Np^{IV}]/dt = k'[Np^{V}].$$

Quand $[HNO_2] < [Np^{V}]$, k' croît avec $[HNO_2]$ (quand $[HNO_2]$ est très faible, on ne discerne aucune amorce de réaction en 6 h).

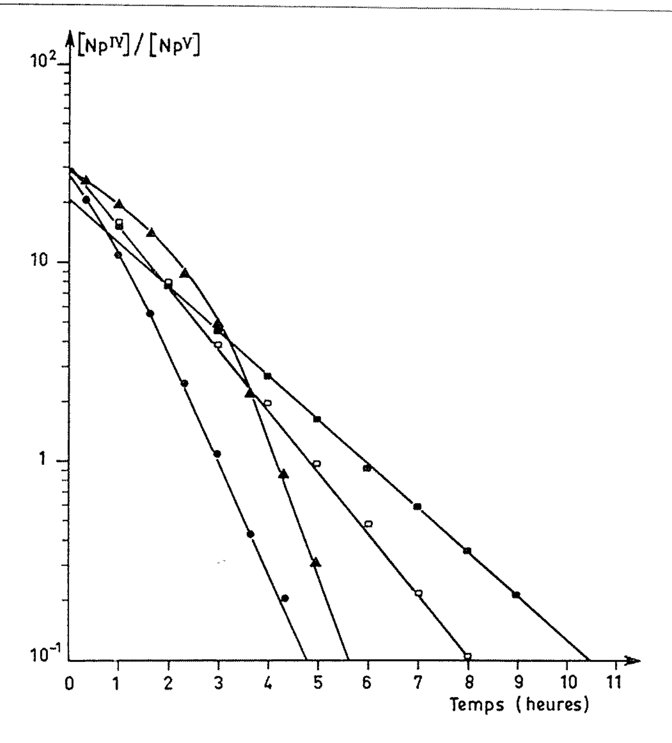


Fig. 1. — Évolution du logarithme de ($[Np^{IV}][Np^{V}]$) en fonction du temps. $[Np^{IV}]$ initial, $1,3.10^{-2}$ M.

■ $4,5.10^{-2}$ M ≦ $[HNO_2]$ ≦ $6,2.10^{-2}$ M; □ $1,3.10^{-2}$ M ≦ $[HNO_2]$ ≦ $1,8.10^{-2}$ M;
● $2,1.10^{-3}$ M ≦ $[HNO_2]$ ≦ $3,0.10^{-3}$ M; △ $3,5.10^{-5}$ M ≦ $[HNO_2]$ ≦ $2,1.10^{-3}$ M.

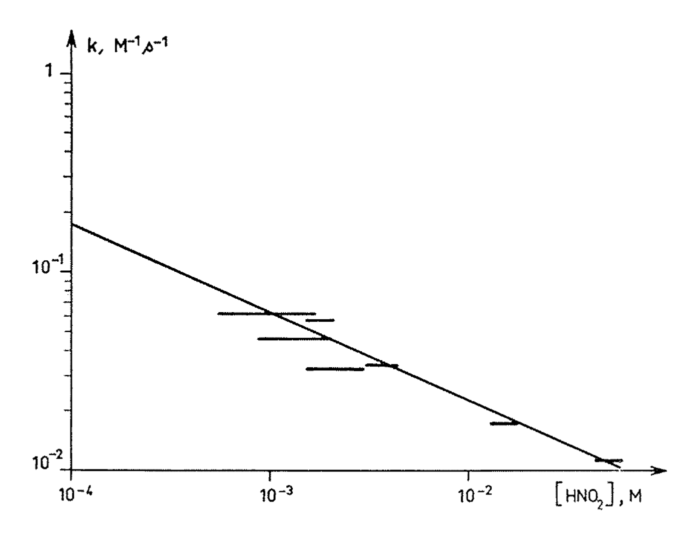


Fig. 2. — Évolution de la constante de vitesse k correspondant à la loi $-d[Np^{IV}]/dt = k\,[Np^{IV}].[Np]$ en fonction de la concentration de l'acide nitreux.

En fin de manipulation, la loi $-d[Np^{IV}]/dt = k'[Np^{V}]$ n'est plus suivie, on revient à la loi de vitesse signalée plus haut $-d[Np^{IV}]/dt = k[Np^{IV}].[Np^{V}]$.

On peut remarquer que ces lois sont très différentes de celles qu'ont trouvées Huizenga et coll. ([1]) avec le fer comme catalyseur, ce qui confirme que, dans les phénomènes que nous avons décrits, cet élément ne joue aucun rôle, sauf peut-être pour initier la réaction.

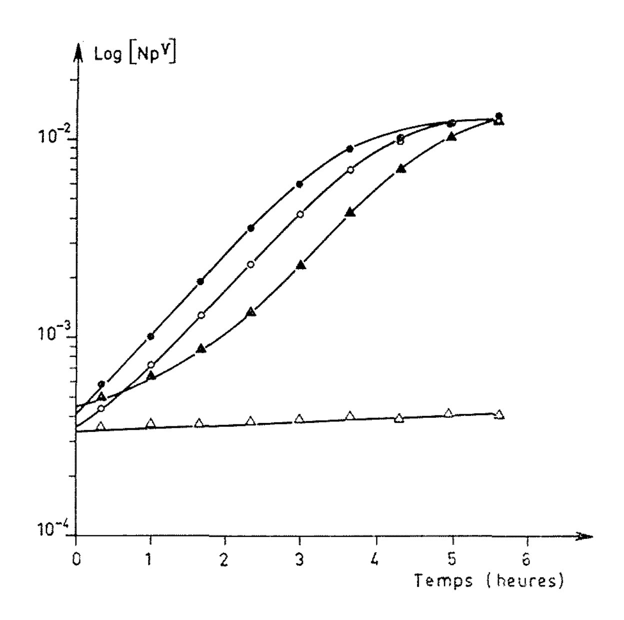


Fig. 3. — Évolution du logarithme de $[Np^{V}]$ en fonction du temps à différentes concentrations d'acide nitreux.

● $2,1.10^{-3}$ M ≤ $[HNO_2]$ ≤ $3,0.10^{-3}$ M; ○ $8,5.10^{-4}$ M ≤ $[HNO_2]$ ≤ $3,0.10^{-3}$ M;
▲ $2,5.10^{-5}$ M ≤ $[HNO_2]$ ≤ $2,0.10^{-3}$ M; △ $1,4.10^{-5}$ M ≤ $[HNO_2]$ ≤ $4,9.10^{-5}$ M.

Le mécanisme repose sur les réactions suivantes :

$$Np^{4+} + NpO_2^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2NpO_2^{+} + 4H^{+} \quad ([1]),$$

$$NpO_2^{+} + 1/2\,NO_3^{-} + 3/2\,H^{+} \rightleftarrows NpO_2^{2+} + 1/2\,HNO_2 + 1/2\,H_2O \quad [([2]) \text{ et } ([3])].$$

A température et concentration d'acide nitrique constantes, les lois de vitesse sont donc

(1) $$-d[Np^{IV}]/dt = k_1[Np^{IV}].[Np^{VI}] \quad ([2]),$$

(2) $$-d[Np^{V}]/dt = k_2[Np^{V}],$$

(3) $$-d[Np^{VI}]/dt = k_3[Np^{VI}] \quad [([3]), ([4])].$$

Si la concentration du neptunium VI est stationnaire

$$-d[Np^{VI}]/dt = k_1[Np^{IV}].[Np^{VI}] - k_2[Np^{V}] + k_3[Np^{VI}] = 0,$$

$$[Np^{VI}] = \frac{k_2[Np^{V}]}{k_1[Np^{VI}] + k_3}.$$

En reportant $[Np^{VI}]$ dans l'équation (1), il vient

$$-d[Np^{IV}]/dt = \frac{k_1 k_2 [Np^{IV}].[Np^{V}]}{k_1 [Np^{IV}] + k_3}$$

et, en posant $K = k_2/k_3$, nous obtenons

$$-d[Np^{IV}]/dt = \frac{k_1 K k_2 [Np^{IV}].[Np^{V}]}{k_1 K [Np^{IV}] + k_2}$$

où K est la constante d'équilibre des réactions (2) et (3).

Donc quand $[HNO_2]$ est grand, $k_2 \gg k_1 K [Np^{IV}]$ et la loi de vitesse devient $-d[Np^{IV}]/dt = k_1 K [Np^{IV}].[Np^{V}]$. La constante de vitesse k déterminée expérimentalement varie comme $[HNO_2]^{-1/2}$, ce qui confirme le mécanisme proposé puisque $k = k_1 K$, et que D. Gourisse (5) a montré que K varie comme $[HNO_2]^{-1/2}$. Par contre quand $[HNO_2]$ est faible, $k_2 \ll k_1 K [Np^{IV}]$ et la loi de vitesse devient $-d[Np^{IV}]/dt = k_2 [Np^{V}]$ où $k_2 = k'$. Nous avons montré [(3), (4)] que la loi de vitesse de la réaction (2) croît avec la concentration de l'acide nitreux, quand $[HNO_2] \ll [Np^{V}]$, phénomène que nous observons sur la figure 3.

(*) Séance du 11 octobre 1976.

(1) J. R. Huizenga et L. B. Magnusson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3202.
(2) A. G. Rykov et G. N. Yakovlev, *Radiokhimija*, 8-27, 1966.
(3) J. P. Moulin, T. Kikindai et D. Gourisse, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 753.
(4) J. P. Moulin, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1974.
(5) D. Gourisse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 831.

Centre d'Études nucléaires
de Fontenay-aux-Roses,
Département de Génie radioactif,
Service d'Hydrométallurgie et de Chimie
des Transuraniens,
C.E.N.,
92260 *Fontenay-aux-Roses*

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie des Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement d'une électrode monocristalline de tellurure de zinc en solution alcaline.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle** et M. **Jean-Lou Sculfort**, présentée par M. Georges Champetier.

Un monocristal de tellurure de zinc (type *p*) orienté suivant la face ⟨ 100 ⟩ a été mis en contact avec une solution de KOH 1 M. Des mesures d'impédances ont permis de déterminer le nombre de porteurs majoritaires ($p^0 = 3{,}5.10^{15}/cm^3$) et la position du niveau de Fermi

$$(E_F = +\ 0{,}09\ eV/(E.N.H.).$$

Par suite du développement de la physique des semi-conducteurs et de leur technologie, il est apparu que l'étude des électrodes semi-conductrices était très importante d'un point de vue fondamental. L'utilisation de la physique du solide permet de comprendre le rôle de la structure électronique du solide dans les réactions d'électrodes; en effet, par suite du faible nombre de porteurs de charges le champ électrique s'étend à l'intérieur du semi-conducteur (couche de charge d'espace). La vitesse des réactions d'électrode est fonction de ce nombre et de la position des niveaux d'énergie du solide et de la solution. De plus, les mesures électrochimiques d'impédances tout en permettant l'obtention du niveau de Fermi du cristal, donnent la valeur du nombre de porteurs majoritaires du matériau.

Notre choix s'est porté sur l'étude des électrodes monocristallines semi-conductrices à large bande interdite. En particulier nous avons étudié des monocristaux de tellurure de zinc (ZnTe) de forme parallélépipèdiques ($3 \times 3 \times 4$ mm^3) que nous avons découpés à la scie à fil après avoir préalablement orienté les faces de travail. Ces monocristaux ont été préparés au laboratoire de physique des solides du C.N.R.S. de Bellevue ([10]), en solution en léger excès de tellure par la méthode de Brigman.

L'utilisation de ce matériau comme électrode nécessite un grand nombre d'opérations préalables. Le tellurure de zinc est un composé covalent de type *p* (dû à l'existence de lacunes de zinc) dont la largeur de la bande interdite est $E_g = 2{,}3$ eV. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées analogue à la Blende. Tous ces paramètres ont été vérifiés ([1]).

— Les faces utilisées sont orientées suivant le plan ⟨ 100 ⟩. La face cristalline a été identifiée par la technique de Laue en retour ([2]).

— La réalisation du contact électrique de l'électrode a été effectuée en utilisant la méthode de Aven ([3]) et Baker ([4]); les contacts ainsi formés sont peu résistants et présentent les caractères d'une ohmicité parfaite, ce que nous avons vérifié expérimentalement ([5]).

— Le monocristal muni de son contact est ensuite placé dans un dispositif d'électrode tournante ([6]) permettant des vitesses de rotation allant de 100 à 2 000 tr/mn.

— Avant la mise en contact avec l'électrolyte, il est nécessaire de préparer soigneusement la surface; c'est ainsi que le matériau subit un polissage mécanique sur feutres doux à l'aide de pâtes diamant de grains différents (allant jusqu'à 1/4 µ). La couche écrouie est alors éliminée par un décapage chimique (elle est plongée quelques secondes dans une solution de méthanol bromé à 1 %).

L'électrode de tellurure de zinc est alors utilisée dans un milieu électrolytique et polarisée; le milieu est constitué par une solution molaire de KOH placée dans une cellule d'électrolyse en « pyrex » ([5]) sous atmosphère contrôlée (Argon U) et thermorégularisée (25°C).

Toutes les mesures de potentiel ont été réalisées par rapport à une électrode de référence à calomel plongée dans une solution de KCl saturée puis ramenées par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Un dispositif classique [7] permet de mesurer la réponse en courant de l'électrode soumise à un balayage triangulaire en tension. La courbe $i = f(V)$ de la figure 1 montre que :

— l'électrode peut être considérée comme idéalement polarisable (ce qui correspond au domaine pour lequel le courant est négligeable) dans un domaine de potentiel compris entre-0,25 et $-0{,}7$ V/E.N.H.

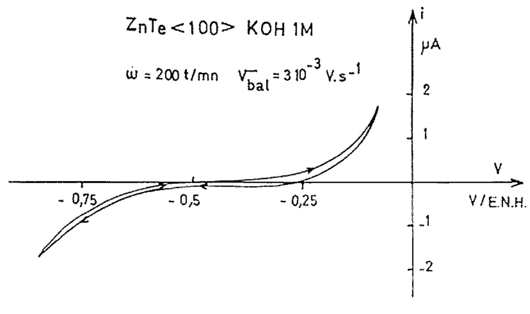


Fig. 1

— la présence d'un courant anodique indique que la dissolution anodique du cristal intervient à partir de $-0{,}25$ V/E.N.H. Le mécanisme de dissolution fait intervenir les ions OH^- de la solution et consomme des trous de la bande de valence [8].

— le courant cathodique est lié au mécanisme de dégagement de l'hydrogène.

— l'hystérésis observée entre l'aller et le retour du balayage triangulaire en tension semble liée à la variation de la surface résultant d'une légère corrosion du cristal; le courant observé pour un potentiel donné varie avec la vitesse de rotation de l'électrode. Cette corrosion est lente puisqu'il n'y a plus de variation de la polarisation de concentration au-delà de 200 tr/mn.

La connaissance de l'interphase semi-conducteur électrolyte passe par la mesure de son impédance. C'est pourquoi on impose simultanément à l'électrode un terme variant linéairement et lentement avec le temps (qui n'est autre que le balayage triangulaire précédent) et une perturbation sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence variable. Le spectre de fréquences est compris entre 83 Hz et 100 kHz. La mesure de l'impédance de la cellule électrochimique se fait à l'aide d'un système de détection synchrone de marque « Brookdeal » associé à un correcteur de chute ohmique « Fabelle ». Quand le domaine de polarisation est restreint au domaine pour lequel le courant est très faible, on n'observe pas d'hystérésis sur les courbes d'impédances lorsque l'on inverse le sens de polarisation (électrode idéalement polarisable). Si la résistance due à la chute ohmique dans la solution et la résistance au sein du semi-conducteur ont été corrigées, les valeurs de la résistance R_p et de la capacité C_p mesurées représentent les éléments de l'impédance de l'interphase électrode-solution sous forme d'un schéma parallèle. Les mesures sont obtenues avec une précision de 5 % environ pour chaque fréquence et pour chaque potentiel.

Les résultats expérimentaux concernant la capacité C_p montrent que :

– ces valeurs dépendent fortement de la fréquence du signal alternatif;

– les courbes expérimentales $C_p = f(V)$ ne sont pas linéaires pour une fréquence donnée;

– la capacité C_p croît lorsque la fréquence décroît pour un potentiel donné.

Ces mesures permettent d'envisager l'existence d'états de surface car il faut exclure pour notre part le résultat de la diffusion des porteurs minoritaires ([9]). Ces états de surface interviennent dans les mesures d'impédance par l'existence de termes de relaxation (capacité C_{ES} et résistance R_{ES}) ([9]). La capacité C_{ES} varie comme ω^{-2}. A fréquence infinie,

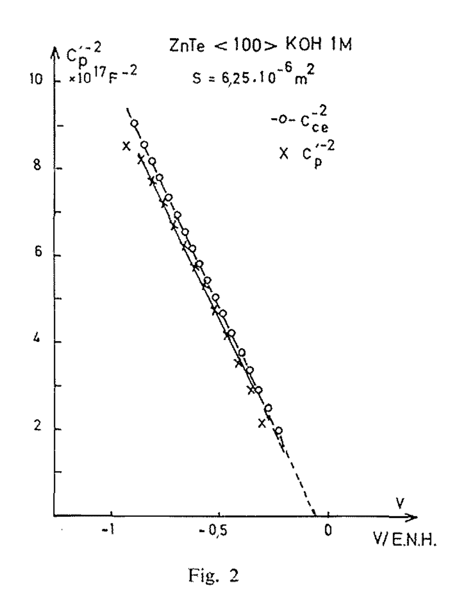


Fig. 2

seule la capacité de charge d'espace C_{CE} doit intervenir dans les mesures. C'est pourquoi nous avons réalisé une extrapolation à fréquence infinie des valeurs de la capacité mesurée. La capacité extrapolée C_p' correspond à la valeur théorique de la capacité de charge d'espace C_{CE} que nous avons calculée.

La figure 2 montre la courbe $C_p'^{-2} = f(V)$. C'est une droite qui permet de déterminer le potentiel de Fermi du tellurure de zinc utilisé : $V_F = -0{,}09$ V/E.N.H. Dans ce domaine de polarisation la loi de Schottky est vérifiée; nous sommes alors en présence d'une couche d'appauvrissement. La courbe extrapolée est très proche de la courbe théorique : $C_{CE}^{-2} = f(V)$.

De plus la pente de la droite est inversement proportionnelle au nombre de porteurs de charges majoritaires au sein du cristal : $p^0 = 3{,}5.10^{15}$ h$^+$/cm^3.

Ces mesures et résultats sont indispensables pour pouvoir déterminer la position des niveaux d'énergie du semi-conducteur par rapport à la référence des électrochimistes (E.N.H.) de façon à expliciter les réactions d'électrodes.

Si l'on connaît par ailleurs, la valeur de certains paramètres physiques du cristal (masse effective des trous et constante diélectrique) il est alors possible de placer les niveaux d'énergie par rapport à cette référence.

En ce qui concerne le tellurure de zinc, pour une orientation bien définie de la surface de travail ⟨ 100 ⟩, nous avons déterminé ces niveaux :

$$E_V = -0{,}11\,\text{eV/E.N.H.}, \qquad E_C = +2{,}25\,\text{eV/E.N.H.}$$

Ces résultats ont permis d'expliciter le mécanisme de réactions redox à l'électrode.

(*) Séance du 11 octobre 1976.

(1) B. Segall, *Physics and Chemistry of II. VI Compounds*, M. Aven et J. S. Prener Ed., Amsterdam, 1967.

(2) A. Peslerbe, Communication personnelle.

(3) M. Aven et W. Garwacki, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1083.

(4) W. D. Baker et A. E. Milnes, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1972, p. 1269.

(5) J.-L. Sculfort, *Thèse Doctorat d'État ès Sciences*, Paris, 1976.

(6) J.-L. Sculfort, *Rapport D.E.A.*, Paris, 1970.

(7) P. Delahay et G. Perkins, *J. Phys. Coll. Chem.*, 55, 1951, p. 586 et 1146.

(8) R. Memming et G. Schwand, *Electrochem. Acta*, 13, 1967, p. 1229.

(9) Y. Pleskov et V. A. Myamlin, *Electrochemistry of Semi-Conductors*, Plenum Press, New York, 1965.

(10) Les monocristaux nous ont été obligeamment donnés par le laboratoire de physique des solides qui les a préparés.

Laboratoire d'Electrolyse,
C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92110 *Meudon.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Comportement chromatographique d'alcaloïdes en milieux neutres ou acides sur gel de silice non modifié.* Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Anne-Marie Drapier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La séparation d'alcaloïdes sur couche mince de gel de silice est possible si l'adsorbant est désactivé par le composant très polaire (méthanol, acétone, eau) du solvant chromatographique. L'influence des composés organiques chlorés, des autres composants plus polaires et de l'eau sur la mobilité des solutés, ainsi que les relations entre structure et mobilité des bases, sont étudiées.

Depuis la description des premières méthodes de séparation par chromatographie de surface et de partage des alcaloïdes et autres bases biologiques [(1), (2), (3)], ont été publiés (4) divers procédés basés sur la chromatographie de partage avec phase fixe moins polaire que l'eau [(5), (6)] soit, principalement, sur la chromatographie sur gels d'hydroxydes minéraux [(4), (7) à (11)]. Dans ce dernier cas, des résultats satisfaisants

TABLEAU I

Valeurs de R_F. Système : gel de silice-méthanol/solvants chlorés ([a])

Solvants	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Morphine	0,21	0,00	0,26	0,21	0,27	0,21	0,225	0,18	0,32
Codéine	0,22	0,00	0,32	0,27	0,31	0,29	0,33	0,236	0,355
Thébaïne	0,24	0,00	0,435	0,36	0,38	0,37	0,49	0,33	0,535
Narcotine	0,665	0,00	0,88	0,84	0,90	0,895	0,875	0,85	0,74
Brucine	0,054	0,00	0,195	0,114	0,16	0,136	0,166	0,10	0,43
Strychnine	0,11	0,00	0,23	0,18	0,21	0,195	0,24	0,154	0,47
Ecgonine	0,14	0,00	0,09	0,05	0,10	0,05	0,05	0,05	0,14
Méthyl-ecgonine	0,13	0,00	0,165	0,11	0,18	0,154	0,12	0,105	0,14
Cocaïne	0,33	0,005	0,455	0,42	0,46	0,48	0,52	0,405	0,34
Pseudo-cocaïne	0,50	0,00	0,71	0,625	0,695	0,70	0,735	0,63	0,556
Tropacocaïne	0,14	0,00	0,226	0,21	0,22	0,236	0,28	0,187	0,44
Front intermédiaire R_F	–	–	0,73	0,77	0,80	0,84	0,81	0,834	0,88
Front intermédiaire $R\varphi$ (12)	–	–	0,75	0,795	0,815	0,855	0,825	0,83	0,89

([a]) Couche, 200×200×0,25 mm, gel de silice 60 (15,448 mg/cm²) « Merck »; cuve 21×21×9 cm; 100 ml de solvant introduits juste avant le démarrage du développement; dépôts (10 µg/2 µl) à 2,5 cm de l'extrémité de la couche; déplacement du front de solvant : 17 cm.

([b]) Solvants (proportions en volumes) : 1, méthanol; 2, chloroforme; 3, chloroforme/méthanol (1 : 1); 4, tétrachlorure de carbone/méthanol (1 : 1); 5, dichlorométhane/méthanol (1 : 1); 6 trans-dichloro-1.2-éthylène/méthanol (1 : 1), 7, trichloréthylène/méthanol (1 : 1); 8, 1.1.1-trichloroéthane/méthanol (1 : 1); 9, trichloréthylène/méthanol/acide acétique (2 : 2 : 1).

n'ont été obtenus qu'en utilisant des adsorbants notablement désactivés — « alumine basique » (7), gel de silice traité par la soude [(6), (7), (8)] — ou des solvants contenant des substances volatiles alcalines : diéthylamine (7), ammoniac [(9), (10)].

Étant donné l'importance de cette famille de bases d'intérêt biologique ou thérapeutique, nous avons cherché à créer des méthodes nouvelles de séparation de ces substances ayant des structures chimiques voisines ou très dissemblables, et en particulier, des méthodes qui évitent l'emploi de solvants ou d'adsorbants alcalins. Nous rapporterons ici les résultats les plus significatifs obtenus au cours de nos essais de chromato-

graphie d'alcaloïdes sur gel de silice non modifié avec des solvants neutres ou acides. Dès nos premiers essais, nous avons constaté que la chromatographie d'adsorption sur gel de silice non modifié des substances fortement polaires telles que les alcaloïdes pose de nombreux problèmes. La plupart des solvants ayant une constante diélectrique (ε) de valeur moyenne – di-isopropyléther, acétate d'éthyle, acétate de butyle, solvant aliphatiques chlorés – ne provoquent pas le déplacement des taches de bases (*voir* des exemples,

TABLEAU II

Valeurs de R_F. Comparaison de résultats obtenus avec des systèmes mixtes « partage-adsorption » (gel de silice) et des systèmes de partage (cellulose) ([a])

Solvants.......	Acétone/acide acétique/eau (72 : 8 : 20)		Trichloréthylène/méthanol (1 : 1)	
Couches...........	Gel de silice	Cellulose	Gel de silice	Cellulose
Morphine..........	0,475	0,70	0,225	0,43
Codéïne.........	0,45	0,78	0,33	0,56
Thébaïne........	0,564	0,90	0,49	0,664
Narcotine........	0,775	0,90	0,875	0,94
Brucine..........	0,42	0,73	0,166	–
Strychnine.......	0,466	0,77	0,24	–
Ecgonine.........	0,205	0,38	0,05	0,22
Méthyl-ecgonine..	0,265	0,684	0,12	0,32
Cocaïne.........	0,47	0,93	0,52	0,81
Pseudo-cocaïne...	0,644	0,96	0,735	0,905
Tropacocaïne.....	0,53	0,93	0,28	0,694
Remarques.......	([b])	([c])	([d])	([c])

([a]) Conditions, *voir* note (*a*) du tableau I, couches 200 ou 150×200×0,1 mm de cellulose microcristalline (5,444 mg/cm²) « Merck ».

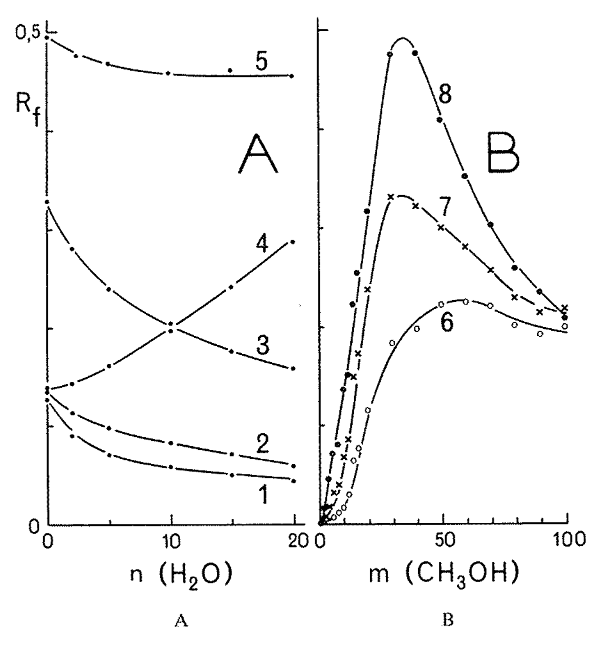
([b]) Séparation parfaite dans les familles de la cocaïne de et la strychnine.

([c]) Taches beaucoup plus grandes que sur gel de silice.

([d]) Séparations parfaites dans les familles de la cocaïne, strychnine, morphine.

dans le cas du chloroforme, au tableau I). L'élution, en milieu neutre, des bases déposées sur gel de silice n'est obtenue que grâce à des solvants très polaires (ε > 20) et dont les molécules ne contiennent qu'un très petit nombre d'atomes de carbone : acétone (ε = 21), éthanol (ε = 24), méthanol (ε = 33). Sauf pour certains alcaloïdes particuliers (narcotine) par exemple), les alcools et cétones à plus grand nombre de carbones ne conviennent pas : propanol (ε = 20), 1-butanol (ε = 17), méthyléthylcétone. Les solvants les plus favorables pour la distinction des alcaloïdes de la famille de la cocaïne sont le méthanol (tableau I) et les mélanges méthanol/eau (*fig.* A). La mobilité de l'ecgonine est considérablement influencée par la teneur en eau du mélange tandis que les mobilités des autres alcaloïdes de la famille de la cocaïne le sont peu. Des observations similaires ont été faites dans le cas des mélanges éthanol/eau et acétone/eau. Ces données peuvent être, en analyse fonctionnelle, à la base d'un excellent test pour la détection d'un groupe carboxylique. Du point de vue des relations structure-mobilité on peut également signaler que l'ordre des mobilités de la pseudococaïne et de la cocaïne isomères, concorde bien avec le nombre de groupes polaires qui peuvent interagir simultanément avec la surface du gel de silice.

Alors qu'en chromatographie sur gel de silice non modifié, l'éthanol, le méthanol, l'acétone ou les mélanges de ces solvants avec l'eau, ne permettent pas de distinguer les alcaloïdes du groupe morphine, codéïne, thébaïne, qui diffèrent par le nombre et la nature de leurs groupes hydroxyle, la séparation de ces alcaloïdes peut être obtenue grâce à l'emploi de divers mélanges méthanol/solvants chlorés (tableau I). Le méthanol joue un rôle déterminant sur la mobilité de ces bases (tableau I, *fig.*, B) mais la « sélectivité



A B

Mobilité (R_F) de bases (1, méthyl-ecgonine; 2, tropacocaïne; 3, cocaïne, 4, ecgonine; 5, pseudo-cocaïne; 6, morphine; 7, codéïne; 8, thébaïne) en fonction de la composition des solvants. A, Système gel de silice-méthanol/eau (m : *n*), cas $m + n = 100$ avec $0 \leq n \leq 20$; B, Système gel de silice-méthanol/trichloréthylène (*m* : *p*), cas $m + p = 100$ avec $0 \leq m \leq 100$.

apparente » des solvants (degré effectif de séparation, ΔR_F, ΔR_M ou ΔV_R, pour deux solutés, un système, un dispositif séparateur, des conditions données) dépend essentiellement de la nature du dérivé chloré présent. Une conclusion identique peut être tirée des séparations obtenues dans le cas des alcaloïdes de la familles de la cocaïne (tableau I).

Lorsqu'on emploie des solvants à deux composants dont l'un est très polaire et volatil, il est bien évident que les séparations obtenues peuvent très bien résulter de la conjugaison de chromatographie d'adsorption et de chromatographie de partage. Cette conjugaison est d'autant plus difficile à interpréter qu'il se crée nécessairement un gradient de concentration en composant polaire dans la direction de progression du solvant ([12]) par suite du phénomène de démixtion [([1]), ([3])] ou d'autochromatographie de ce composant ([12]). Quoiqu'il en soit, nous avons pu constater, qu'étant donné que l'acétone et le méthanol sont fortement adsorbés par le gel de silice, il est possible d'obtenir pour certaines compositions des solvants (tableau II) des séparations sur ce gel qui résultent certainement de la conjugaison de processus d'adsorption et de partage. C'est ainsi qu'ont été obtenues

d'excellentes séparations des alcaloïdes du groupe de la cocaïne sur couche mince de gel de silice (tableau II). Certaines de ces séparations peuvent être comparées, au moins en partie, à celles que l'on obtient dans des conditions similaires par chromatographie de partage (phases fixes aqueuse, ou moins polaire que l'eau : méthanol) sur couche mince de cellulose cristalline (tableau II).

La chromatographie sur couche mince de gel de silice non modifié avec des solvants contenant au moins un composant très polaire en proportion importante a permis de proposer de nouvelles méthodes de séparation d'alcaloïdes se présentant sous forme de taches très petites et très bien définies. Ces résultats sont très prometteurs, en particulier à cause de la possibilité de leur transposition à la chromatographie analytique et préparative sur couche mince et sur colonne à haute performance.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) R. L. Munier et M. Macheboeuf *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1144; *ibid.*, 32, 1950, p. 192 et 904; *ibid.*, 33, 1951, p. 846 et 862; *Comptes rendus*, 230, série C, 1950, p. 1177.

(2) R. L. Munier, M. Macheboeuf et N. Cherrier, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1919; *ibid.*, 34, 1952, 204.

(3) R. L. Munier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 853; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 1225.

(4) K. Randerath, *Chromatographie sur couches minces*, Gauthier-Villars, 1971, Paris.

(5) K. Macek, A. Cerny et M. Semonsky, *Pharmazie*, 9, 1954, p. 388; *ibid*, 11, 1956, p. 533.

(6) K. Teichert, E. Mutschler et H. Rochel-Meyer, *Dtsch. Apotheker. Ztg.*, 100, 1960, p. 477; *Z. analyt. Chem.*, 181, 1961, 325.

(7) D. Waldi, K. Schnackerz et F. Munter, *J. Chromatog.*, 6, 1961, p. 61.

(8) E. Stahl, *Arch. Pharmaz.*, 294/64, 1959, p. 411.

(9) E. Hodgson, E. Smith et F. E. Guthrie, *J. Chromatog.*, 20, 1965, p. 176.

(10) N. Oswald et K. Flück, *Pharm. Helv. Acta*, 39, 1964, p. 293.

(11) E. Stahl, *Chem. Ind. Teck*, 36, 1964, 941.

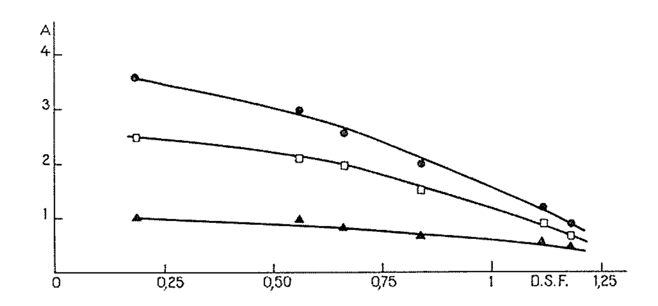
(12) R. L. Munier, A. M. Drapier et B. Faivre, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 847 et 1445; 279,1974, série C, p. 1023.

C.N.R.S.,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation des acétates de cellulose phénylhydroxyéthylée.* Note (*) de MM. **Abdul-Wadood Bhatti**, **Yves Merle**, et **Ander Unanue**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acétylation des celluloses phénylhydroxyéthylées permet d'obtenir des polymères solubles, susceptibles d'être filés. La présence du groupe phényle comme substituant latéral réduit fortement l'affinité pour l'eau de ces acétates de cellulose.

L'action de l'oxyde de styrène sur l'alcali-cellulose a été étudiée par Champetier, Montegudet et Petit ([1]) en 1955. On obtient par chauffage modéré une cellulose phénylhydroxyéthylée dont les propriétés hygroscopiques sont réduites. Toutefois, contrairement à ce que Merle ([2]) a obtenu par action de l'oxyde de styrène sur l'alcool poly-



Propriétés hydroscopiques de différents échantillons d'acétate de cellulose phénylhydroxyéthylée. Le pourcentage d'eau absorbée A est portée en fonction du degré de substitution final (D.S.F.) pour différents degrés hygrométriques (D.H.) de l'air. ▲ ▲ ▲, D.H. = 35 %; □ □ □, D.H. = 76 %; ● ● ●, D.H. = 92 %.

vinylique, le dérivé cellulosique ainsi préparé n'est soluble dans aucun solvant connu. Seul, son nitrate, préparé par Montégudet ([3]), s'est révélé soluble dans l'acétone.

La fixation de l'oxyde de styrène ne modifie pas le nombre de fonctions oxhydriles de la cellulose, donc l'acétylation de la cellulose phénylhydroxyéthylée doit conduire au triacétate.

Des celluloses phénylhydroxyéthylées, de différents degrés de substitution, ont été préparées en vue de leur acétylation à partir de coton à longues fibres.

L'estérification par l'acide acétique a d'abord été faite en présence d'acide sulfurique, suivant la méthode de Hess ([4]), mais on a constaté que ce traitement entraînait le départ de la quasi totalité des groupes phénylhydroxyéthylés. L'acide sulfurique provoque la rupture de la liaison éther-oxyde, et le produit de la réaction est le triacétate de cellulose non greffé.

En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide phosphorique, on évite cette réaction secondaire, mais les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le chlorure de zinc comme catalyseur ([5]).

La méthode de préparation du triacétate de cellulose est la suivante : 2,5 g de cellulose phénylhydroxyéthylée sont malaxés avec une solution de 5 g de chlorure de zinc dans 10 ml d'acide acétique. Puis on ajoute 10 ml d'anhydride acétique. Le mélange est refroidi dans de la glace, puis abandonné pendant des temps variant de 10 à 40 jours. On obtient une solution très visqueuse qui est diluée dans l'acide acétique et précipitée dans l'eau. Le polymère est ensuite lavé à l'eau et séché.

Les acétates obtenus se présentent sous la forme d'une poudre blanche, ils sont solubles dans le chloroforme, le chlorure de méthylène et le dioxanne. L'acétone ne les solubilise que partiellement et ne provoque qu'un gonflement sur la plus grande partie du polymère.

TABLEAU

N° de l'échantillon	Temps d'acétylation (jours)	Degré de substitution avant acétylation	C (%)	H (%)	Degré d'acétylation	Degré de substitution final
3 P	10	0,19	52,1	5,8	2,99	0,18
1 P	10	0,40	54,16	6,2	3	0,39
VII	40	0,57	55,76	5,6	3	0,54
II	20	0,98	57,75	6,06	3	0,84
III	24	1,60	59,84	5,8	3	1,18

Les échantillons désignés par la lettre P ont été préparés à partir d'une poudre de cellulose « Wattman ».

Contrairement au triacétate de cellulose, ces composés présentent un point de fusion entre 260 et 288°C suivant le degré de substitution.

Le degré d'acétylation a été déterminé d'après la méthode de Malm et coll. ([6]). Il est égal ou très voisin de 3 par motif glucane pour tous les échantillons étudiés.

Le degré de substitution final en groupe phénylhydroxyéthylé a été déterminé d'après l'analyse élémentaire en carbone. Les résultats de quelques échantillons sont donnés à titre d'exemple dans le tableau.

Les spectres infrarouges de ces échantillons présentent les bandes caractéristiques du groupement phényle, en particulier les deux bandes de déformation des C–H en dehors du plan à 680 et 740 cm^{-1}.

Les spectres ultraviolets présentent une bande de moyenne intensité à 255 nm attribué à la transition $^1L_b \leftarrow {}^1A$ du noyau benzénique, selon la nomenclature de Platt ([7]).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton, réalisés à 60 MHz, présentent deux pics, un pour lequel $\delta = 2,1.10^{-6}$. attribué au méthyle des acétates, l'autre pour lequel $\delta = 7,4.10^{-6}$ attribué au phényle. Les déplacements chimiques sont comptés vers les champs faibles à partir du tétraméthylsilane. Les pics des autres protons ne sont pas résolus. Le rapport des aires des deux pics résolus permet de calculer le degré de substitution final du groupe phénylhydroxyéthylé. Le résultat est en bon accord avec la valeur trouvée à partir du pourcentage de carbone (1,18 pour l'échantillon III).

Les propriétés hygroscopiques des différents échantillons ont été mesurées en les plongeant dans une atmosphère dont le degré hygrométrique est connu. On calcule par pesée le pourcentage d'eau adsorbée A. La figure montre les résultats obtenus. On constate que les différents échantillons présentent d'autant moins d'affinité pour la vapeur d'eau

que le degré de substitution en groupes phénylhydroxyéthylés est élevé. Cette constatation apparaît quel que soit le degré hygrométrique de l'atmosphère.

Afin de rendre ces dérivés solubles dans l'acétone, en vue des essais de filage, une hydrolyse ménagée des fonctions ester a été réalisée par action de l'acide acétique à 80 % ([8]), de façon à obtenir un composé dont le degré d'acétylation topochimique soit voisin de 2 (diacétate).

Le polymère obtenu est soluble dans l'acétone, mais il présente une affinité plus grande pour l'eau en raison des fonctions oxhydriles formée. D'autre part, la réaction s'accompagne d'une baisse importante du degré de substitution en groupes phénylhydroxyéthylés.

Des essais de filage ont été réalisés d'une part sur un diacétate greffé, en solution dans l'acétone, et sur différents échantillons de triacétate de degré de substitution variable, dans le mélange chlorure de méthylène 90 %-méthanol 10 %. Des fils sont obtenus dans tous les cas, mais leurs propriétés mécaniques sont toujours inférieures à celles de l'acétate de cellulose filé dans les mêmes conditions. La résistance à la rupture est en moyenne la moitié de celle des fils des acétates de cellulose. Les triacétates greffés ont un allongement au point de rupture qui ne dépasse pas 3 %. L'augmentation du degré de substitution entraîne une diminution des propriétés mécaniques.

CONCLUSION. — L'acétylation des celluloses phénylhydroxyéthylées s'effectue dans de bonnes conditions, en présence de chlorure de zinc. Les triacétates obtenus sont solubles dans le chloroforme et le chlorure de méthylène. Une hydrolyse ménagée les rend solubles dans l'acétone. L'affinité pour l'eau est nettement réduite sauf pour les composés partiellement hydrolysés. En revanche, les propriétés mécaniques des fils obtenus par filage sont inférieures à celles des acétates de cellulose. Ces résultats pourraient être vraisemblablement améliorés en choisissant des conditions de greffage et d'acétylation plus modérées.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) G. CHAMPETIER, G. MONTÉGUDET et J. PETIT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1896.
([2]) Y. MERLE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1425.
([3]) G. MONTÉGUDET, *Thèse*, Paris, 1956.
([4]) K. HESS et coll., *Die Zellulose*, Leipzig, 1928; Ch. DORÉE, *Les Méthodes de la Chimie de la Cellulose*, Dunod, Paris, 1949.
([5]) H. OST, *Zeit angew. Chem.*, 32, 1919, p. 68. K. HESS et G. SCHULTZE, *Ann.*, 455, 1927, p. 91.
([6]) C. J. MALM, L. B. GENUNG, R. F. WILLIAMS Jr et M. A. PILE, *Industr. Engin. Chem.*, 16, 1944, p. 501.
([7]) J. R. PLATT, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 484.
([8]) V. YEARSLEY, *Uber die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate*, J. Springer, Éd., Berlin, 1927.

A.-W. B. et A. U. :
Laboratoire d'Analyse conformationnelle,
Faculté des Sciences,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

Y. M. :
Laboratoire des Polymères chargés,
réactifs et chiraux,
E.R.A. 471,
Faculté des Sciences de Rouen,
B.P. n° 67,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases* Fe_xZrSe_2 ($0 < x < 0{,}25$), Co_xZrSe_2 ($0 < x < 0{,}33$) *et* Ni_xZrSe_2 ($0 < x < 0{,}50$). Note (*) de MM. **Antoine Ahouandjinou**, **Luc Trichet** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage à 900°C en tubes scellés de silice, de mélanges intimes de fer, cobalt ou nickel pulvérulents et de diséléniure $ZrSe_2$ permet l'obtention de phases Fe_xZrSe_2 ($x < 0{,}25$), Co_xZrSe_2 ($x < 0{,}33$), Ni_xZrSe_2 ($x < 0{,}50$) qui dérivent directement de la structure CdI_2 de $ZrSe_2$. Les limites respectives ont été précisées par voie densitométrique et mesures de paramètres cristallographiques.

La structure iodure de cadmium des chalcogénures TX_2 de transition, envisagée comme une succession de feuillets XTX empilés les uns sur les autres et susceptibles d'être écartés par le jeu de diverses insertions chimiques, a mené à un très grand nombre de travaux

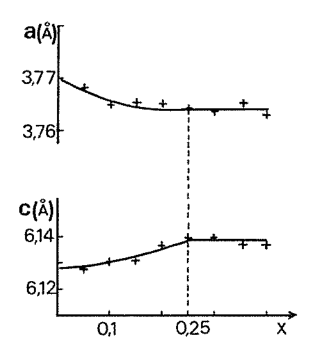


Fig. 1. — Variation des paramètres *a* et *c* dans le système Fe_xZrSe_2.

récents sur les composés intercalaires alcalins ou moléculaires. Mais aux côtés de ce modèle graphitoïde, une autre perspective est possible : le réseau CdI_2 d'accueil est considéré comme une forme lacunaire limite d'un édifice de type NiAs où la moitié des sites octaédriques et tous les sites tétraédriques seraient vides.

Cette dernière proposition a conduit à l'étude de systèmes mettant en jeu notamment divers éléments de transition. Les systèmes Fe, Co, Ni-TiS_2 mènent ainsi à autant de séries de composés ternaires sulfurés [(1), (2), (3)]. Dans ce cas le fer, le cobalt et le nickel occupent les sites octaédriques du réseau hôte. Les nombreuses phases observées dans les systèmes Fe, Co, Ni-$TiSe_2$ (4) semblent également correspondre à une occupation de sites octaédriques. Dans le cas de ZrS_2 [(5), (6)] ou HfS_2 (7) les mêmes éléments, fer, cobalt ou nickel, se placent en sites tétraédriques. Une publication récente de Revelli et coll. (8) suggère par contre une occupation des sites octaédriques par le fer dans le composé $Fe_{0,16}ZrSe_2$. Le présent travail a porté sur l'ensemble des systèmes M_xZrSe_2 (M = Fe, Co, Ni et $0 < x < 1$).

Nous avons préparé $ZrSe_2$ par union directe des éléments à 800°C. Le zirconium est une poudre « Alfa Inorganics » (80 mesh, pureté 99,8 %) et le sélénium un produit « Koch Light » dont la pureté atteint 99,999 %. La réaction a lieu en tubes scellés de silice revêtus

intérieurement d'un mince film de carbone. La stœchiométrie du produit obtenu correspond à $ZrSe_{1,94\pm0,01}$. Elle est vérifiée par grillage sous oxygène et analyse de zirconium et du sélénium par absorption atomique après mise en solution. Il n'est pas possible d'obtenir dans ces conditions un diséléniure stœchiométrique et ceci s'accorde avec les résultats de Gleizes et Jeannin ([9]).

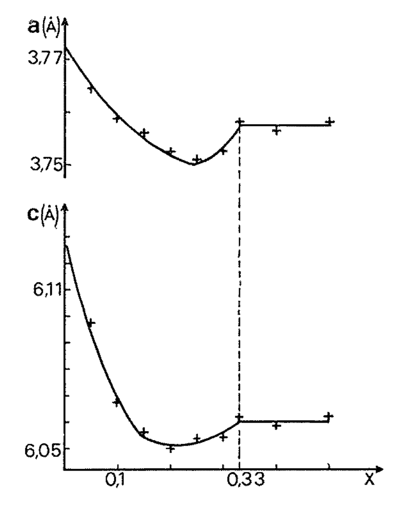


Fig. 2. — Variation des paramètres *a* et *c* dans le système Co_xZrSe_2.

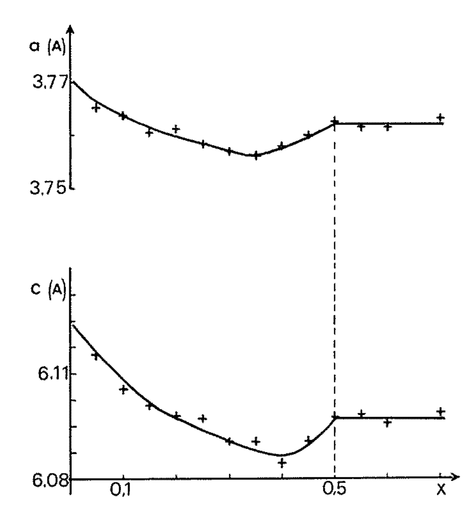


Fig. 3. — Variation des paramètres *a* et *c* dans le système Ni_xZrSe_2.

Pour les trois systèmes, des quantités soigneusement pesées de diséléniure de zirconium et de fer, cobalt ou nickel, pulvérulents, ont été finement mélangées et soumises à plusieurs cycles de chauffage de 5 jours chacun à 900°C, séparés par des broyages en atmosphère inerte. L'opération est réalisée en tubes de silice scellés sous vide et revêtus intérieure-

ment d'un film de carbone. Avant ouverture les tubes sont trempés à l'eau glacée. Le fer, le cobalt et le nickel utilisés sont des produits de pureté 4 N provenant de la décomposition de métaux carbonyles (« Alfa Inorganics »).

Les spectres X, réalisés à la chambre de Guinier, sont proches de celui de $ZrSe_2$. Ils peuvent s'indexer sur la base d'une conservation de la symétrie hexagonale de la maille d'accueil en faisant intervenir une évolution continue des paramètres. Cette évolution est suffisamment importante pour permettre une détermination précise de la composition limite. Les figures 1, 2 et 3 font ainsi apparaître les variations $a = f(x)$ et $c = f(x)$ pour les trois composés $M_xZrSe_{1,94}$. Les valeurs maximales pour x sont respectivement égales à 0,25 ± 0,02 pour le fer, 0,33 ± 0,02 pour le cobalt et 0,50 ± 0,02 pour le nickel. Les mesures de densité confirment ces résultats (*fig.* 4). Par ailleurs les valeurs expérimentales des densités sont en accord avec celles que l'on peut calculer en admettant une

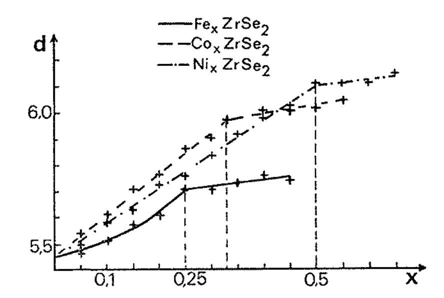


Fig. 4. — Variation de la densité dans les systèmes M_xZrSe_2.

insertion de métal dans $ZrSe_2$. Les valeurs limites obtenues pour x sont fonction de la température de préparation des échantillons; au-dessous de 900°C, elles sont inférieures aux valeurs indiquées. Les phases Fe_xZrSe_2, Co_xZrSe_2 et Ni_xZrSe_2 sont semi-conductrices. Leurs propriétés électriques et magnétiques feront l'objet d'une publication ultérieure aux côtés de celles des phases dérivées de HfS_2. Ce comportement semi-conducteur apparemment anormal a déjà été observé et discuté dans le cas de ZrS_2 ([6]).

En mettant en œuvre une méthode de transport sous faible pression d'iode (1 mg/cm^3) avec un gradient de température de 50° (1 000-950°), il nous a été possible d'obtenir des échantillons monocristallins pour les trois systèmes. Une étude structurale complète est en cours sur des monocristaux appartenant aux trois séries.

Les lois de variations de paramètres appellent quelques remarques :

— on observe une contraction du paramètre a ce qui est inhabituel dans le cas des systèmes d'intercalaires A_xTX_2 (A = alcalin) ou de ternaires M_xTX_2 (M = élément 3 d). Le même phénomène a été constaté dans les séries M_xZrS_2 ([6]) et dans ReS_2 ([10]) : il a alors été associé à la formation de liaison Zr—Zr ou Re—Re au sein des feuillets. Il est probable qu'il a ici la même origine ce qui s'accorderait bien avec le caractère semi-conducteur des dérivés préparés;

— le paramètre c varie en sens inverse avec x dans le cas du fer d'une part, et dans celui du cobalt et du nickel d'autre part, et ceci pourrait suggérer l'occupation de sites différents par ces éléments : cette hypothèse nous semble cependant peu vraisemblable.

On note enfin l'absence de surstructures parallèlement à la base. Or de telles surstructures ($2a$ ou $a\sqrt{3}$) ont été systématiquement observées dans tous les systèmes où le fer, le cobalt ou le nickel occupent des sites octaédriques et notamment dans les systèmes Fe-, Co-, Ni-$TiSe_2$ ([4]). L'occupation ordonnée des sites octaédriques mène à des phases « ponctuelles successives » correspondant à $x = 0{,}25$, $x = 0{,}33$, $x = 0{,}50$, etc. Ici nous observons une continuité en fonction de x et aucun ordre ne se manifeste. Ceci serait un indice de non occupation des sites octaédriques. L'étude structurale directe est délicate, notamment dans le cas du fer, en raison des très faibles teneurs en fer des cristaux qu'il est possible de faire croître par transport.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

([1]) M. Danot, J. Bichon et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3063.
([2]) M. Danot, J. Rouxel et O. Gorochov, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 1383.
([3]) M. Danot et R. Brec, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 1647.
([4]) Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouandjinou, M. Danot et J. Rouxel, *J. Solid. State Chem.*, 18, 1976, p. 9.
([5]) L. Trichet, J. Rouxel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1040.
([6]) L. Trichet, J. Rouxel et P. Pouchard, *J. Solid. State Chem.*, 14, 1975, p. 283-290.
([7]) C. Moreau, M. Spiesser et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1203.
([8]) A. Gleizes, J. Revelli et J. A. Ibers, *J. Solid. State Chem.*, 17, 1976, p. 363.
([9]) A. Gleizes, *Thèse Toulouse*, 1974.
([10]) N. W. Alcock et A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 79.

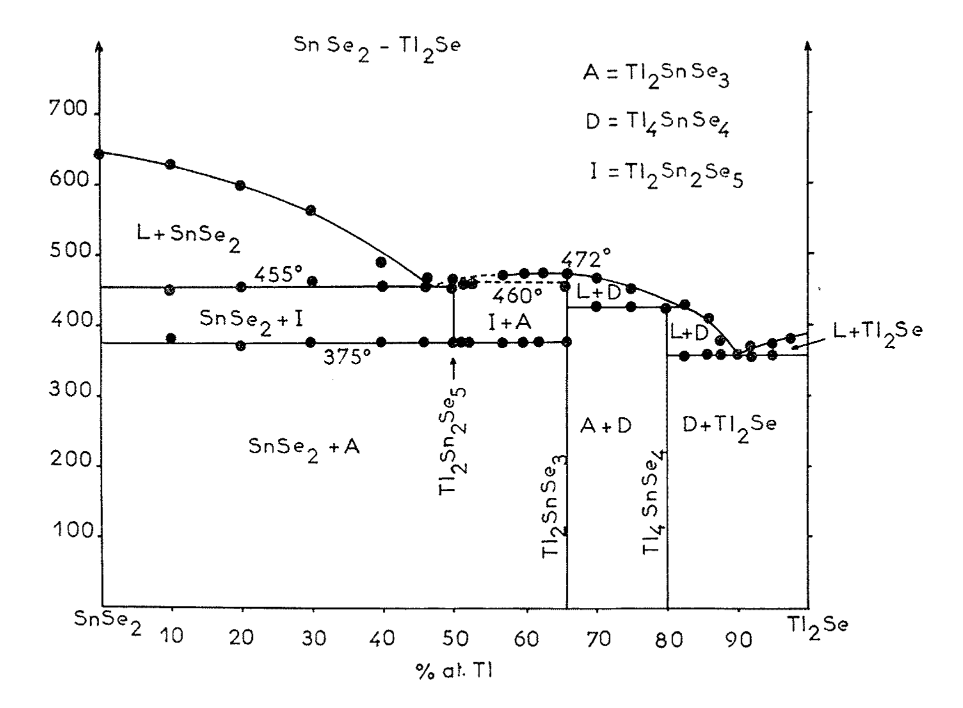
Laboratoire de Chimie minérale A,
E.R.A. n° 472,
U.E.R. de Chimie,
B.P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $SnSe_2$-Tl_2Se. Note (*) de M. **Pascal Houenou** et Mme **Rose Eholié**, présentée par M. Georges Champetier.

Établissement du diagramme de phase par ATD et diffraction de rayons X. Mise en évidence de trois combinaisons intermédiaires. $Tl_2Sn_2Se_5$ n'existe que dans un étroit domaine de température (entre 375°C et sa décomposition péritectique à 460°C); Tl_2SnSe_3 a une fusion congruente à 472°C; Tl_4SnSe_4 subit une décomposition péritectique à 425°C. Deux eutectiques existent, l'un à 455°C pour la composition $n = 0,48$, l'autre à 360°C pour $n = 0,90$ (n = atomes Tl/atomes Tl+Sn). Tl_2SnSe_3 est quadratique.

Le système $SnSe_2$-Tl_2Se n'a pas été décrit jusqu'ici. Une étude préalable du ternaire Sn-Tl-Se nous a montré que ce système est un quasi-binaire.

Les différentes compositions du système ont été préparées, soit par union directe des trois éléments pris en proportions stœchiométriques, soit par combinaison des deux



séléniures constituants, en ampoule de silice scellée sous vide de 10^{-3} Torr. Les mélanges ainsi réalisés sont portés à 600°C pendant quelques jours, puis recuits à 300, 350 ou 425°C suivant le cas, pendant deux jours en moyenne, et trempés énergiquement dans un bain d'eau et de glace.

Compte tenu de l'oxydation rapide du thallium à l'air, ce métal est décapé à l'acide sulfurique dilué, lavé, séché puis manipulé en atmosphère d'azote sec.

L'examen par diffraction de rayons X des produits obtenus après refroidissement lent met en évidence deux phases intermédiaires, auxquelles nous attribuons les compositions Tl_2SnSe_3 et Tl_4SnSe_4.

De plus, l'examen des produits trempés depuis la température de 400°C révèle une nouvelle phase qui se décompose au cours de recuits vers 350°C ou par refroidissement lent. Son diagramme de rayons X est exempt des phases voisines pour la composition $Tl_2Sn_2Se_5$.

Le diagramme de phase a été établi par ATD sur des produits contenus dans des petites ampoules de silice scellées sous vide. L'analyse thermique est effectuée avec une vitesse d'échauffement ou de refroidissement de $50° . mn^{-1}$. Les températures indiquées correspondent aux phénomènes thermiques observés en température croissante.

TABLEAU

Diffractogramme de Tl_2SnSe_3 *quadratique.*

d (Å)	Intensité	Indices	*d* (Å)	Intensité	Indices
4,064	52	110	2,680	100	107
4,013		104	2,666		203-116
3,552	18	006	2,553	15	211
3,444	3	105	2,421	7	117
3,223	25	114	2,378	3	205
3,000	10	106	2,228	5	118-206
2,921	4	115			
2,868	45	200			
2,846		201			

En accord avec les diffractogrammes, ce diagramme montre l'existence de trois phases, et les constructions de Tammann apportent la confirmation des formules attribuées ci-dessus :

$Tl_2Sn_2Se_5$ n'est stable que dans un étroit domaine de température, et présente une formation eutectoïde à 375°C, et une décomposition péritectique à 460°C.

Tl_2SnSe_3 fond à 472°C de façon congruente, mais avec un maximum très aplati de la courbe de liquidus.

Tl_4SnSe_4 subit une décomposition péritectique à 425°C.

Entre $SnSe_2$ et $Tl_2Sn_2Se_5$ existe un eutectique fondant à 455°C pour la composition $n = 0,48$ (n = atomes Tl/atomes Tl + atomes Sn). Un second eutectique est situé, entre Tl_4SnSe_4 et Tl_2Se, à 360°C pour la composition $n = 0,90$.

De grandes difficultés ont été rencontrées dans la préparation de monocristaux permettant l'étude structurale des phases. Seul, jusqu'ici, le réseau de Tl_2SnSe_3 a été identifié par la méthode de Weissenberg. Il est quadratique de paramètres :

$$a = 5,74 \text{ Å}, \qquad c = 21,31 \text{ Å}.$$

La maille contient quatre groupements formulaires. La masse volumique calculée est de $7,23 \text{ g/cm}^3$. Les réflexions observées sur les diagrammes de Weissenberg correspondent aux conditions suivantes :

$h\,0\,0$ avec $h = 2n$ et $0\,0\,l$ avec $l = 2n$.

Seul le groupe d'espace $P 4_2 2_1 2$ vérifie ces conditions.

Le diffractogramme de Tl_2SnSe_3 est décrit dans le tableau.

Les diffractogrammes des deux autres phases sont reproduits ci-après par l'indication des distances interréticulaires (en angströms), et entre parenthèses, des intensités (ramenées à la valeur de 100 pour la plus forte) :

Tl_4SnSe_4 : 3,847 (64), 3,774 et 3,743 (68), 3,457 (20), 3,333 (6), 3,241 (5), 3,175 (24), 3,013 (50), 2,893 (44), 2,820 (37), 2,761 (21), 2,639 (75), 2,627 (25), 2,561 (37), 2,499 (12), 2,441 (30), 2,427 (65).

$Tl_2Sn_2Se_5$: 4,102 (m), 3,880 (ff), 3,819 (ff), 3,760 (ff), 3,524 (FF), 3,324 (f), 3,241 (ff), 3,015 (m), 2,963 (m), 2,902 (m), 2,803 (ff), 2,752 (ff), 2,677 (FF), 2,646 (m).

(*) Séance du 27 octobre 1976.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 4322,
Abidjan,
Côte-d'Ivoire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les oxysulfures à deux éléments métalliques, terre rare et bismuth, ou terre rare et antimoine.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Pardo**, M. **René Céolin** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés $LaOBiS_2$ et $CeOBiS_2$ sont quadratiques, du type structural $CeOBiS_2$, $PrOBiS_2$ et $NdOSbS_2$, également quadratiques, ont un type extrêmement proche du précédent. Enfin $LaOSbS_2$, $CeOSbS_2$ et $PrOSbS_2$ appartiennent à un autre type cristallin. Les conditions de formation de ces composés sont précisées et leurs constantes cristallographiques déterminées.

Les dérivés des terres rares à deux anions ont de façon générale des structures en feuillets. C'est le cas des oxysulfures $(LO)_2S$ dont la structure peut être regardée comme formée de feuillets hexagonaux [LO] alternant avec de simples couches de soufre (L = lanthamides). C'est le cas également de nombreux dérivés dans lesquels des feuillets [LO] de symétrie hexagonale ou quadratique sont associés à des anions divers : chlorure, bromure, iodure, carbonate, hydroxyde, disulfure, etc.

Une semblable disposition est conservée lorsque le feuillet [LO] est associé à la fois à un second non-métal et à un second élément métallique. Le premier composé de ce type est $CeOBiS_2$ par Céolin [1] dont la structure cristalline vient d'être décrite par Céolin et Rodier [2]. Dans cette structure, des feuillets [CeO] de symétrie quadratique alternent avec des couches planes de soufre et de bismuth-soufre suivant l'arrangement :

$$[(BiS)\,S\,[CeO]\,S\,(BiS)]_n.$$

On note la présence de deux couches (BiS) contiguës; elles sont décalées parallèlement l'une à l'autre de telle façon qu'un atome de bismuth d'une couche se superpose à un atome de soufre de la couche voisine, et réciproquement.

Les distances Bi-S entre ces deux couches sont relativement longues (3,34 Å) alors qu'elles ont une longueur normale à l'intérieur des couches (BiS) (2,84 Å) et sont au contraire courtes entre un atome de bismuth et un atome S de la couche de soufre voisine (2,52 Å). L'octaèdre de soufre qui entoure l'atome de bismuth est donc fortement distordu, sans doute en raison de l'intervention de la paire électronique 6 s^2 non liée du bismuth.

Nous décrirons dans cette Note les combinaisons de même type obtenues lorsque le cérium est remplacé par un élément des terres rares, et également lorsque le bismuth est remplacé par l'antimoine.

Nous avons tout d'abord vérifié qu'une seule combinaison intermédiaire existe dans les systèmes $(LO)_2\,S-Bi_2S_3$ et $(LO)_2\,S-Sb_2S_3$, pour les formules $LOBiS_2$ et $LOSbS_2$.

Ces composés subissent tous une décomposition péritectique, dont la température a été évaluée par analyse thermique différentielle, et qui a été démontrée par des trempes de produits recuits de part et d'autre de cette température :

$LaOBiS_2$: 840°C, $CeOBiS_2$: 945°C, $PrOBiS_2$: 781°C, $NdOSbS_2$: 840°C.

Quatre méthodes de préparation ont été simultanément utilisées qui diffèrent par la forme sous laquelle l'oxygène combiné est introduit :

– à partir de l'oxyde L_2O_3 additionné du sulfure L_2S_3 en proportion correspondant à la formule $(LO)_2S$ et de Bi_2S_3 ou de Sb_2S_3 (cas du lanthane et du néodyme);

– à partir d'un mélange de LO_{2-x}, de métal L et de L_2S_3 pris en proportions voulues pour la composition $(LO)_2S$, et additionnés soit de Bi_2S_3 soit de Sb_2S_3 (cas du cérium ou du praséodyme);

– à partir d'oxysulfure $(LO)_2S$ préalablement préparé, additionné de Bi_2S_3 ou de Sb_2S_3;

– à partir de Bi_2O_3 et d'un mélange de Bi_2S_3 et de L_2S_3 :

$$2\,Bi_2O_3+Bi_2S_3+3\,L_2S_3 = 6\,LOBiS_2.$$

Dans chaque cas, le mélange est chauffé pendant 3 jours en ampoule scellée sous vide, à des températures immédiatement inférieures aux températures de décomposition péritectique. Il est finalement recuit 8 jours vers 400°C.

Lorsque les premiers chauffages sont réalisés à température plus élevée, on n'obtient que des mélanges d'oxysulfure $(LO)_2S$ et de Bi_2S_3 ou de Sb_2S_3.

TABLEAU I

Diffractogramme de $LaOBiS_2$.
En raison de la structure feuilletée, les intensités des raies d'indice 0 0 *l sont anormalement renforcées*

d	Intensité	Indices	*d*	Intensité	Indices
6,71	4	0 0 2	1,980	27	1 0 6
4,55	51	0 0 3	1,955	37	0 0 7
3,782	22	1 0 1	1,844	2	2 0 3
3,474	100	1 0 2	1,786	3	1 1 6
3,434	> 100	0 0 4	1,739	31	2 0 4
3,025	5	1 0 3	1,715	14	0 0 8
2,855	27	1 1 0	1,691	18	2 1 3
2,738	5	0 0 5	1,617	23	1 1 7
2,606	6	1 0 4	1,602	2	2 1 4
2,416	2	1 1 3	1,579	2	1 0 8
2,268	35	1 0 5	1,509	7	2 1 5
2,130	38	1 1 4	1,472	5	1 1 8
2,013	12	2 0 0	1,428	22	1 0 9

Dans la *série du bismuth*, nous n'avons pu obtenir des composés $LOBiS_2$ que pour L = La à Pr. Ceux-ci sont quadratiques :

$$LaOBiS_2 : \quad a = 4{,}05\,\text{Å}, \quad c = 13{,}74\,\text{Å}, \quad V_m = 112{,}93\,\text{Å}^3;$$

$$CeOBiS_2 : \quad a = 4{,}01\,\text{Å}, \quad c = 13{,}55\,\text{Å}, \quad V_m = 108{,}94\,\text{Å}^3;$$

$$PrOBiS_2 : \quad a = 3{,}99\,\text{Å}, \quad c = 13{,}81\,\text{Å}, \quad V_m = 109{,}93\,\text{Å}^3.$$

Nous avons vérifié sur un monocristal de $PrOBiS_2$ que le réseau et le groupe spatial sont les mêmes que ceux de $CeOBiS_2$ et que les intensités des réflexions observées sur les diagrammes de Weissenberg sont, dans la majorité, comparables. Cependant, on note

quelques différences remarquables entre $LaOBiS_2$ et $CeOBiS_2$ d'une part et $PrOBiS_2$ d'autre part :

1. Tandis que le paramètre a décroît régulièrement en fonction du rayon ionique de la terre rare, le paramètre c et le volume moléculaire V_m présentent entre cérium et praséodyme une augmentation inattendue, confirmée par l'étude sur monocristal. Nous avons recherché si cette anomalie des paramètres ne pouvait trouver son origine dans une éventuelle non-stœchiométrie de $CeOBiS_2$ ou de $PrOBiS_2$. Or les paramètres restent constants, pour chacun de ces composés, aussi bien en présence d'un excès de Bi_2S_3 que d'un excès d'oxysulfure $(LO)_2S$.

2. Tandis que les diagrammes de diffraction de rayons X de $LaOBiS_2$ et $CeOBiS_2$ sont sensiblement identiques, celui de $PrOBiS_2$ s'en distingue par le net changement d'intensité de quelques réflexions et en particulier par la disparition de la raie 1 0 2, d'intensité notable dans $CeOBiS_2$.

En conséquence, bien que les deux réseaux soient à peu près identiques et que les deux structures soient certainement très semblables, quelques différences doivent exister dans les environnements des atomes, et nous nous proposons d'entreprendre l'étude structurale de $PrOBiS_2$. Un semblable phénomène vient d'être décrit à propos de la famille des composés L_2SnS_5 par Guittard, Julien-Pouzol et Jaulmes ([3]).

Tableau II

$NdOSbS_2$

d	Intensité	Indices	d	Intensité	Indices
4,55	5	0 0 3	1,976	10	1 0 6
3,44	100	0 0 4 / 1 0 2	1,957	9	0 0 7
3,000	18	1 0 3	1,823	2	2 0 3
2,822	58	1 1 0	1,774	3	1 1 6
2,597	10	1 0 4	1,759	3	1 0 7
2,274	20	1 0 5 / 0 0 6	1,727	59	2 0 4 / 0 0 8
2,177	42	1 1 4	1,662	7	2 1 3
1,990	30	2 0 0	1,606	16	2 0 5
			1,580	7	1 0 8

Dans la *série de l'antimoine*, des combinaisons $LOSbS_2$ ne sont obtenues que pour L = La à Nd. On observe deux types cristallins différents : du lanthane au praséodyme, la structure est d'un type particulier, que nous tentons de résoudre sur un monocristal. Seul $NdOSbS_2$ est isotype des composés quadratiques précédents, son diagramme de rayons X et ses constantes cristallines le rattachant à $PrOBiS_2$:

$$a = 3,97\,\text{Å}, \qquad c = 13,77\,\text{Å}.$$

En conclusion, nous présentons dans cette Note le premier exemple connu d'oxysulfures mixtes de lanthanide et d'un second métal. Des études en cours montrent la généralité

de ce type de combinaisons, que l'on retrouve avec de nombreux autres seconds métaux. Tous ces composés semblent faire intervenir des structures feuilletées, construites à partir des feuillets [LO].

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) R. Céolin, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université Paris VI, 1974.
(2) R. Céolin et N. Rodier, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 1476.
(3) M. Guittard, M. Julien-Pouzol et S. Jaulmes, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1073.

Laboratoire de Chimie minérale structurale, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, Université René-Descartes, 4, *avenue de l'Observatoire,* 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. – *Contribution à l'étude des sels de thallium III : le sulfate* $Tl_2O_3.4\,SO_3.9\,H_2O$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo**, **Bernard Jolibois**, **Francis Abraham** et **Guy Nowogrocki**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des sels de la série $HM^{III}(SO_4)_2$, $4\,H_2O$ a permis, dans le cas du thallium, de mettre en évidence un nouveau sulfate de formule $Tl_2O_3.4\,SO_3.9\,H_2O$. Son évolution thermique conduit à $Tl_2(SO_4)_3$ après passage par $Tl_2O_3.4\,SO_3.5\,H_2O$ et $H_3OTl(SO_4)_2$. Il cristallise dans le système triclinique : $a = 9{,}082$ Å, $b = 5{,}476$ Å, $c = 5{,}026$ Å, $\alpha = 92{,}39°$, $\beta = 97{,}08°$ et $\gamma = 98{,}69°$.

Nos travaux sur les sulfates des éléments III B nous ont permis de préparer et d'étudier les sulfates acides de la série $HM^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$. Dans le cas du thallium, nous avons constaté que selon les conditions de préparation deux sels pouvaient prendre naissance. Ce travail porte précisément sur le deuxième composé.

Préparation. – Une solution d'oxyde de thallium III dans l'acide sulfurique 20 N, chauffée jusqu'à l'apparition d'un film cristallin, laisse précipiter des cristaux blancs de $HTl^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$ (sulfate A) isomorphes des composés de la série $HM^{III}(SO_4)_2.4\,H_2O$ avec M = Al, Ga, In, V, Fe [(1), (2)]. Au contraire, si la solution est abandonnée à l'air à température ambiante, des cristaux transparents se déposent après quelques jours. Leur spectre de diffraction X est nettement différent, bien que l'analyse chimique leur attribue une formule brute identique : $Tl_2O_3.4\,SO_3.9\,H_2O$ (sulfate B).

Nous n'avons jamais observé le passage de B en A, mais la transformation inverse s'effectue, lentement, sans variation de masse à la température ordinaire.

Stable à l'air sec, le composé B s'hydrolyse facilement, sous une p-H_2O de 10 mm de mercure, en un mélange d'hydroxysulfate $TlOHSO_4.2\,H_2O$ et d'acide sulfurique.

Comportement thermique. – Les études de dégradation thermique montrent que les sulfates A et B ne sont pas deux variétés allotropiques du même composé. En effet, l'évolution du sulfate A nous a permis de mettre en évidence et de caractériser (1) les sulfates $H_3OTl^{III}(SO_4)_2$ et $Tl_2(SO_4)_3$.

Par contre, chauffé dans les mêmes conditions (5.10^{-4} mole, 30°C/h) en atmosphère d'oxygène sec ou humide, le sulfate B conduit à un composé stable entre 75 et 80°C qui évolue vers $H_3OTl(SO_4)_2$. L'analyse de ce sulfate C intermédiaire est compatible avec la formule brute Tl_2O_3, $4\,SO_3$, $5\,H_2O$, en bon accord avec les résultats thermogravimétriques. Très hygroscopique, ce sel redonne rapidement le sulfate B. Son spectre de diffraction X (tableau I) a été réalisé lors de l'étude de la dégradation de B à l'aide d'une chambre à régulation de température. L'ensemble de la filiation peut donc être représenté par le schéma suivant :

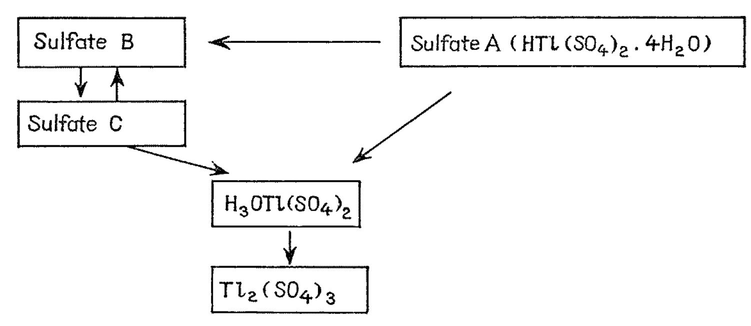


TABLEAU I

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
8,794..........	m	2,382..........	m	1,903..........	tf
4,511..........	F	2,306..........	tf	1,880..........	tf
4,315..........	TF	2,276..........	tf	1,831..........	m
4,073..........	m	2,246..........	f	1,770..........	f
3,983..........	TF	2,180..........	tf	1,756..........	f
3,770..........	f	2,165..........	tf	1,701..........	tf
3,557..........	f	2,137..........	f	1,677..........	f
3,407..........	F	2,119..........	f	1,647..........	f
3,294..........	m	2,066..........	m	1,631..........	f
2,906..........	m	1,987..........	tf	1,577..........	f
2,730..........	m	1,951..........	tf	1,526..........	f
2,597..........	m	1,929..........	tf	1,516..........	f

TABLEAU II

h k l	I	4 θ_{obs}	4 θ_{calc}	d (Å)
1 0 0.......	F	19,88	19,88	8,900
0 1 0.......	F	32,85	32,81	5,403
1 $\bar{1}$ 0.......	TF	35,62	35,62	4,980
0 0 1.......			35,63	4,978
1 0 $\bar{1}$.......	TF	38,51	38,50	4,610
2 0 0.......	tf	39,96	39,90	4,450
1 1 0.......	tf	41,08	41,06	4,326
1 0 1.......	F	43,14	43,13	4,121
0 $\bar{1}$ 1.......	F	47,07	47,09	3,779
2 $\bar{1}$ 0.......	f	47,61	47,63	3,736
2 0 $\bar{1}$.......			50,06	3,558
0 1 1.......	TF	50,11	50,11	3,554
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$.......			50,16	3,550
1 $\bar{1}$ 1.......	– *	–	51,02	3,492
1 1 $\bar{1}$.......	F	51,41	51,42	3,465
2 1 0.......	f	55,80	55,82	3,197
2 0 1.......	f	57,19	57,21	3,121
1 1 1.......	f *	57,61	57,66	3,097
2 $\bar{1}$ $\bar{1}$.......	– *	–	57,78	3,090
3 0 0.......	– *	–	60,24	2,967
2 $\bar{1}$ 1.......	f	61,74	61,76	2,896
2 1 $\bar{1}$.......	m	62,44	62,43	2,865
3 $\bar{1}$ 0.......	f *	64,05	64,09	2,793
3 0 $\bar{1}$.......	f *	66,15	66,12	2,710
1 $\bar{2}$ 0.......	*		66,20	2,706
0 2 0.......	– *		66,32	2,701
2 1 1.......	tf *	70,58	70,58	2,543
3 $\bar{1}$ $\bar{1}$.......	– *	–	70,76	2,537
2 $\bar{2}$ 0.......	*		72,14	2,490
0 0 2.......	m *	72,24	72,17	2,489
1 0 $\bar{2}$.......	*		72,35	2,483
1 2 0.......	– *	–	72,48	2,479
3 1 0.......	f *	73,62	73,57	2,443
0 2 $\bar{1}$.......	*		73,73	2,438
3 0 1.......	– *	–	74,52	2,413
1 $\bar{2}$ 1.......	m	74,97	74,96	2,400
1 $\bar{2}$ $\bar{1}$.......	m	76,40	76,39	2,356
3 $\bar{1}$ 1.......	– *	–	76,75	2,347
3 1 $\bar{1}$.......	– *	–	77,58	2,322
1 0 2.......	F	77,67	77,65	2,320
0 1 $\bar{2}$.......	– *	–	77,79	2,315
0 2 1.......	– *	–	77,79	2,315
1 2 $\bar{1}$.......	f *	78,06	78,12	2,306
2 0 $\bar{2}$.......	*		78,15	2,305
1 1 $\bar{2}$.......	tf	79,41	79,36	2,271
2 $\bar{2}$ $\bar{1}$.......	f *	80,44	80,45	2,242
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$.......	*		80,46	2,241
4 0 0.......	tf *	80,98	81,08	2,225
2 $\bar{2}$ 1.......	f *	81,58	81,58	2,212
1 $\bar{1}$ 2.......	*		81,59	2,212
0 1 2.......	– *	–	81,67	2,210
4 $\bar{1}$ 0.......	– *	–	82,75	2,182
3 $\bar{2}$ 0.......	tf *	82,94	83,02	2,175
2 2 0.......	tf *	83,46	83,52	2,163
1 2 1.......	f	84,40	84,42	2,141
2 $\bar{1}$ $\bar{2}$.......	– *	–	84,48	2,139
4 0 $\bar{1}$.......	– *	–	84,52	2,139
2 1 $\bar{2}$.......	f	86,05	86,08	2,102

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes à base parrallélogramme. Attaquant très rapidement tous les adhésifs courants, le monocristal a été noyé dans une graisse aux silicones à l'intérieur d'un capillaire en verre de Lindemann.

L'examen des diagrammes de Laüe, réalisés sous différentes orientations ne révèle aucun élément de symétrie. L'étude des clichés obtenus par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg montre que le sulfate B cristallise dans le système triclinique. Un premier affinement des paramètres de la maille à partir des angles relevés sur les strates (h, k, 0), (h, k, 1) et (h, k, 2) conduit aux valeurs approchées

$$a = 9{,}09\ \text{Å}, \quad b = 5{,}47\ \text{Å}, \quad c = 5{,}04\ \text{Å},$$

$$\alpha = 92{,}2°, \quad \beta = 97{,}9°, \quad \gamma = 98{,}5°.$$

Une maille de symétrie supérieure n'a pu être mise en évidence par réduction de Delaunay.

Les angles de Bragg des réflexions du diagramme de poudre, obtenu à l'aide d'une chambre Guinier-de Wolff avec la radiation K_α du cuivre, ont été mesurés sur un cliché étalonné. Les paramètres précédents permettent d'indicer sans ambiguïté 22 réflexions pour $2\,\theta < 45°$; l'affinement par moindres carrés réalisé sur celles-ci conduit aux paramètres

$$a = 9{,}082(4)\ \text{Å}, \quad b = 5{,}476(1)\ \text{Å}, \quad c = 5{,}026(1)\ \text{Å},$$

$$\alpha = 92{,}39(2)°, \quad \beta = 97{,}08(3)°, \quad \gamma = 98{,}69(3)°,$$

$$V = 244{,}73\ \text{Å}^3.$$

Les valeurs des angles observés et calculés sont reportées au tableau II. Les réflexions marquées d'un astérisque sont, soit trop faibles pour être mesurées précisément, soit non séparables.

La masse spécifique mesurée, $\rho_{mes} = 3{,}11\ g.cm^{-3}$, par la méthode pycnométrique correspond à un groupement $TlS_2O_{12}H_9$ par maille, en bon accord avec la masse spécifique théorique $\rho_{théor} = 3{,}19\ g.cm^{-3}$.

HYPOTHÈSES STRUCTURALES. — L'examen du spectre d'absorption infrarouge du composé B n'apporte guère d'informations intéressantes sur sa structure. Parmi toutes les représentations envisageables il est, à l'heure actuelle, difficile de faire un choix :

— la formule $H_3OTl\,(SO_4)_2.3\,H_2O$ serait en bon accord avec la possibilité d'obtenir B par réhydratation de $H_3OTl\,(SO_4)_2$;

— l'entité $TlOHSO_4.H_2SO_4.3\,H_2O$ serait compatible avec le mode d'obtention de B par mélange, à température ambiante, de 1 $TlOHSO_4.2\,H_2O$ et 1 H_2SO_4. Un réarrangement interne pourrait conduire à une formulation : $TlOH\,(HSO_4)_2.3\,H_2O$;

— l'existence de sels $M_2\,[TlOH\,(SO_4)_2]$ autorise aussi une écriture du type $(H_3O)_2\,[TlOH\,(SO_4)_2].H_2O$. Toutefois le passage facile et réversible au sulfate C semble en désaccord avec cette hypothèse.

Nous espérons, par l'étude structurale en cours, pouvoir préciser le groupe d'espace (P 1 ou P $\bar{1}$) et trancher entre les diverses formules.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) J. Tudo, M. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2070.

(2) J. Tudo, M. Tudo, B. Jolibois et R. Perret, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 489.

J. T., B. J. et G. N. :
*Institut Universitaire de Technologie d'Amiens
et U.E.R. Sciences,
33, rue Saint-Leu,
80039 Amiens Cedex.*

F. A. :
*Université des Sciences et des Techniques,
B. P. n° 36,
Lille.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de polytypes de fluoroséléniures des éléments lourds des terres rares et d'yttrium.* Note (*) de M. **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation des polytypes LSeF 2H et 3 R (L = Y, Ho, ..., Lu) montre l'existence d'une seconde série de polytypes de symétrie hexagonale ou rhomboédrique. Les conditions de préparation et les paramètres de leurs mailles sont précisés, ainsi que leurs relations avec la première série de polytypes.

Le fluorosélénjure d'yttrium YSeF possède un phénomène de polytypisme que nous avons déjà mis en évidence ([1]). Certains polytypes de cette série, à symétrie orthorhombique ou monoclinique, s'observent également avec quelques éléments lourds des terres rares (Dy, Ho, Er). Une étude systématique en fonction de la température des différentes formes cristallines réalisée avec thulium, ytterbium et lutécium a révélé l'existence de deux nouvelles structures apparentées à celles déjà décrites [([2]), ([3])], mais de symétries hexagonale ou rhomboédrique.

Les premières recherches ont été entreprises avec l'ytterbium. La méthode de préparation consiste à faire réagir YbF_3 sur Yb_2Se_3 en proportion stoechiométrique vers 1 000°C dans les conditions opératoires déjà décrites pour la première série. En quelques jours, YbSeF apparaît très bien cristallisé. Il s'agit de la forme de haute température, stable entre 800 et 1 100°C (de même avec erbium, thulium et lutécium). L'étude aux rayons X de poudres et de monocristaux montre que le réseau cristallin est de symétrie hexagonale avec les paramètres a = 4,045 Å et c = 17,44 Å.

En comparant les diffractogrammes de poudre avec ceux des fluorosulfures LSF β correspondants, on s'aperçoit que l'on a affaire à la même structure que celle étudiée et décrite par Rysanek et Loye à propos de YSF ([4]). Le groupe spatial est P 6_3 2 2 et Z = 4. Les valeurs des paramètres mesurés à partir des diffractogrammes de poudre et affinés par la méthode des moindres carrés sont rassemblées dans le tableau suivant :

		Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
YSeF 2 H (β) hexagonal......	a			4,072	4,055	4,045	4,027
	c			17,60	17,52	17,44	17,36

En plus de cette forme cristalline de haute température, il existe pour les mêmes terres rares une forme de basse température que l'on observe aussi avec HoSeF et YSeF. La préparation particulière consiste en une opération de trempe qui a déjà été décrite pour le polytype YSeF 6 O. Facile à réaliser avec les dernières terres rares, elle est particulièrement délicate à reproduire avec YSeF, car le polytype 6 O est, lui aussi, stable à une température relativement basse et l'on risque le plus souvent d'obtenir des mélanges des polytypes. Pour obtenir le polytype 6 O pur, il est préférable de procéder à une fusion préalable à 1 250°C et d'effectuer ensuite une trempe dans un vif courant d'eau, tandis que pour le polytype 3 R le mélange initial sera porté à 1 375°C, la trempe ultérieure se

faisant dans un vif courant de mercure refroidi vers −30°C. Dans ces conditions, il se produit dans les deux cas une surfusion qui, lorsqu'elle cesse, donne naissance aux polytypes cherchés.

De très nombreux essais ont été entrepris pour connaître la température de transformation de YSeF 3 R en YSeF 6 O, mais la lenteur du phénomène exige des recuits de plusieurs semaines. Il semble finalement que le passage de la forme de basse température 3 R à l'autre se situe entre 500° et 550°C.

Mais ce mode de préparation ne donne jamais de cristaux de dimensions suffisantes pour permettre une étude structurale aux rayons X. Dans le cas de l'ytterbium, qui est le plus favorable, ce polytype 3 R est stable jusqu'à 780°C. Néanmoins des recuits pro-

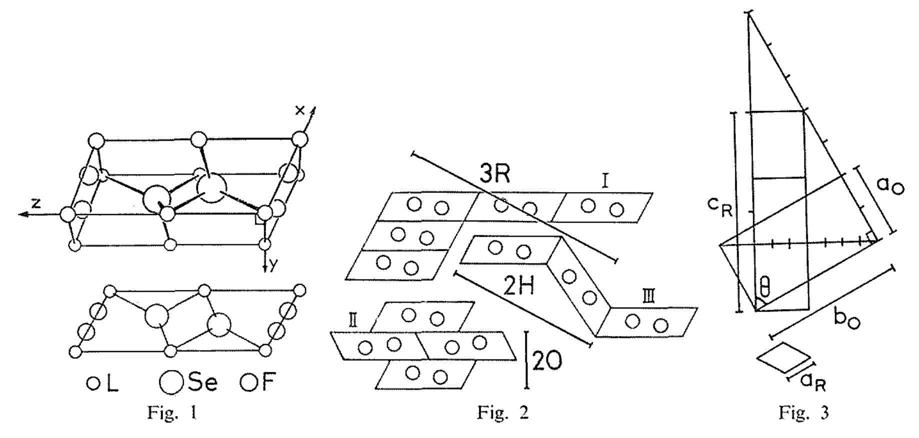


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Vue perspective et projection de la maille 1 T.

Fig. 2. — Les trois modes de répétition de la maille 1 T dans les polytypes LSeF.

Fig. 3. — Orientation de la maille 3 R par rapport à la maille 6 0.

longés de un mois et plus à cette température n'ont pas conduit à un développement suffisant des cristaux.

Après de nombreux essais, nous avons réussi à accélérer leur croissance en les maintenant une semaine à 1 135°C au sein d'un mélange fondu constitué de $3\,Yb_2SeO_2 + 2\,YbF_3$. Les diffractogrammes de poudre des cristaux ainsi traités sont tout à fait identiques à ceux réalisés avant cette opération.

La symétrie du réseau est rhomboédrique et la description peut être faite dans une maille hexagonale triple dont les paramètres figurent dans le tableau suivant :

		Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
YSeF 3 R (α) rhomboédrique (notation hexagonale).........	a	4,097	4,089	4,073	4,055	4,045	4,027
	c	26,56	26,50	26,39	26,28	26,16	26,05

On remarque dans ce tableau certaines proportions entre les paramètres que l'on peut traduire par les relations

$$a_H = a_R \quad \text{et} \quad 2\,c_R = 3\,c_H$$

a_H désigne la valeur du paramètre a pour le polytype 2 H;

c_R désigne la valeur du paramètre c pour le polytype 3 R.

L'examen de ces proportions fait penser à l'existence d'un élément de volume présent deux fois dans 2 H et trois fois dans 3 R. De fait, on trouve dans la structure hexagonale de YSF les mêmes environnements que dans les polytypes orthorhombiques et monocliniques de YSeF et l'on peut définir un motif cristallin ou bloc qui participe à l'édification de toutes les structures. Il peut être décrit sous la forme d'une maille triclinique désignée par le symbole 1 T dont les paramètres sont les suivants :

$$a_T = b_T = a_H = a_R = c_0 = c_M$$

$c_0 = c_M$ désignent le paramètre c commun aux polytypes orthorhombiques et monocliniques

$$c_T = a_0 = a_M = c_R \times \frac{1}{\sqrt{7}},$$

$$\alpha = 90°,$$

$$\beta = 114°84, \quad \text{correspondant à tg } (180-\beta) = \frac{\sqrt{2}\sqrt{7}}{\sqrt{3}},$$

$$\gamma = 120°,$$

$$Z = 2.$$

Les atomes de fluor sont localisés dans le plan de la face losangique de base, tandis que les deux atomes de sélénium se trouvent à l'intérieur de la maille dans un environnement tétraédrique d'atomes métalliques (*fig.* 1).

L'assemblage de ces blocs peut être réalisé de trois façons différentes.

Figure 2 (I) : la répétition de la maille 1 T peut se faire par de simples translations dans les trois directions x, y et z, ce qui conduit au réseau 1 T, mais qui n'est autre que le réseau 3 R, comme le confirme l'étude aux rayons X actuellement en cours d'un monocristal de YbSeF 3 R. Ce fait est dû aux valeurs très particulières des paramètres de la maille 1 T.

Figure 2 (II) : la répétition de la maille 1 T par un plan de symétrie avec un glissement de $c_T/2$, celui-ci coïncidant avec la face rectangulaire de la maille, conduit à un polytype orthorhombique dont la structure a déjà été décrite pour YSeF [5] sous la désignation 1 O. Ce mode de répétition montre qu'il s'agit de fait d'un polytype à deux couches ($Z = 4$), qui doit donc être désigné maintenant par le symbole 2 O. Il s'ensuit que tous les polytypes que nous avons désignés antérieurement [1] par 3 O, 7 O, 2 M, 3 M, 4 M et 5 M doivent désormais porter les symboles 6 O, 14 O, 4 M, 6 M, 8 M et 10 M. Effectivement les structures cristallines des formes 6 O [2] et 4 M [3] ont été décrites depuis avec cette nomenclature.

Les divers polytypes de symétrie orthorhombique autres que 2 O ou monocliniques résultent de la combinaison des deux modes de répétition précédents.

Figure 2 (III) : la maille 1 T peut finalement être reproduite par l'intermédiaire d'un plan de symétrie coïncidant avec la face losangique de base de la maille, ce qui conduit au polytype 2 H.

Les polytypes 2 H et 3 R sont donc pour le moment les deux seuls représentants de cette nouvelle série de polytypes, mais l'on peut envisager l'existence éventuelle d'autres polytypes, résultant de la combinaison des deux modes de répétition I et III.

La figure 3 montre les relations géométriques existant entre les deux séries de polytypes, par l'intermédiaire des deux mailles 3 R et 6 O (b_0 désigne par exemple le paramètre b de la maille 6 O). A partir de cette figure, on peut facilement calculer les relations utiles suivantes :

$$a_R = c_0, \qquad a_0 = a_R \sqrt{2}\sqrt{3},$$
$$c_R = a_0 \sqrt{7}, \qquad b_0 = a_R \sqrt{3}\sqrt{7},$$
$$\frac{c_R}{a_R} = \sqrt{2}\sqrt{3}\sqrt{7} = 6{,}480, \qquad \frac{a_0}{b_0} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} = 0{,}534.$$

L'angle θ formé par les deux séries d'empilement a pour valeur 61,87°, correspondant à $\cos\theta = \sqrt{2}/3$ ou $\operatorname{tg}\theta = \sqrt{7}/\sqrt{2}$.

Tous les paramètres de nos polytypes vérifient d'une manière très satisfaisante les relations précédentes.

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) C. Dagron, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 817.
(2) Nguyen-Huy-Dung, C. Dagron et P. Laruelle, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 514-518.
(3) Nguyen-Huy-Dung, C. Dagron et P. Laruelle, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 519-521.
(4) N. Rysanek et O. Loye, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 1567.
(5) Nguyen-Huy-Dung, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 2095-2097.

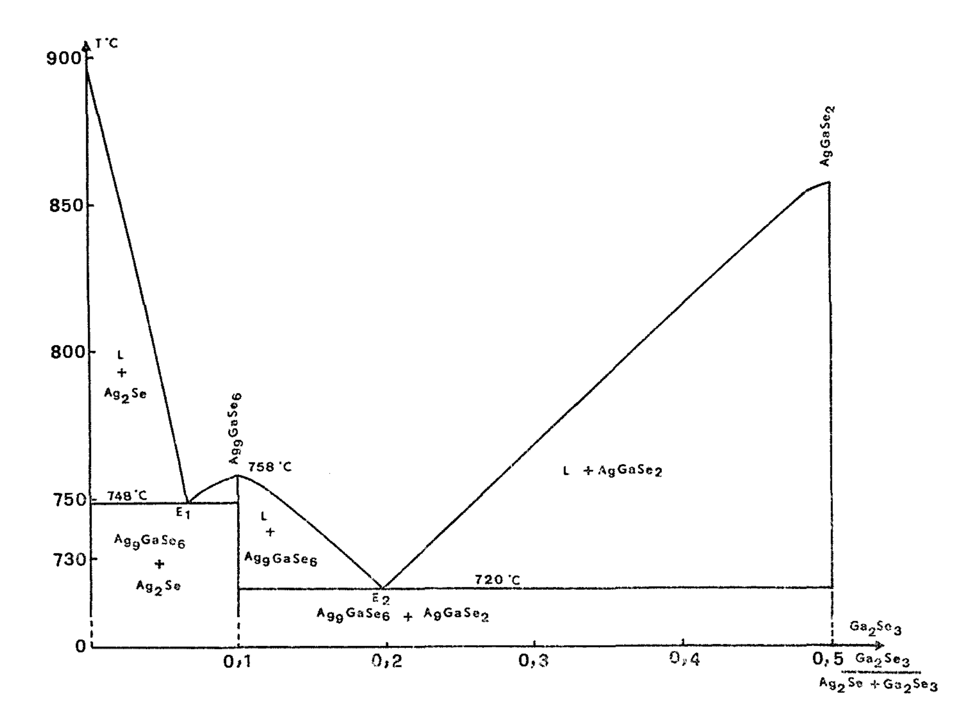
Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris-Luxembourg,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système* Ag_2Se-Ga_2Se_3 (1).

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Deloume** et **Marc Roubin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases du système séléniure d'argent-séléniure de gallium est complété dans le domaine riche en séléniure d'argent. Une combinaison à fusion congruente Ag_9GaSe_6 est mise en évidence, elle cristallise dans un réseau cubique de type F avec un paramètre $a = 11,159$ Å.

INTRODUCTION. — Le système Ag_2Se-Ga_2Se_3 a été étudié par Palatnik et Belova [(2), (3)] qui ont limité leur examen au domaine compris entre 30 et 100 moles pour cent de Ga_2Se_3. Selon ces auteurs il existerait seulement une transformation eutectique entre le séléniure



d'argent Ag_2Se et le séléniure ternaire $AgGaSe_2$ présentant une fusion congruente. Nous avons été amenés à reprendre ce travail en examinant le diagramme des phases entre Ag_2Se et $AgGaSe_2$.

TECHNIQUES D'ÉTUDE. — Les séléniures binaires sont préparés selon une technique utilisée au laboratoire (4). Le séléniure d'argent, Ag_2Se est obtenu par action de l'hydrogène sélénié sur de la poudre d'argent ou sur l'oxyde Ag_2O à 500°C; le séléniure de gallium Ga_2Se_3 est élaboré à partir de l'oxyde Ga_2O_3 traité d'une manière analogue à 800°C.

Les séléniures ternaires sont préparés par mélange en proportions convenables des combinaisons binaires Ag_2Se et Ga_2Se_3 et chauffage en ampoule de silice scellée sous

vide. Le traitement thermique des différents échantillons comportait en général des recuits successifs de 5 h à 1 200°C; puis de 4 jours à 500°C et enfin de 12 h à 200°C.

Les préparations ont été examinées par diffraction de rayons X à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff avec le rayonnement CuK_α. Le diagramme de phases a été construit par analyse thermique différentielle à l'aide d'un micro-analyseur « Sétaram » et d'un enregistreur « Kipp et Zonen ». Les échantillons de 20 à 25 mg sont introduits dans des ampoules de silice de forme et de dimensions appropriées scellées sous vide. La vitesse d'échauffement est de 25°C/mn.

TABLEAU

h k l	d_{lues} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0 obs
1 1 1	6,45	6,44	30
3 1 1	3,368	3,364	80
2 2 2	3,218	3,221	100
4 0 0	2,796	2,790	5
3 3 1	2,560	2,560	50
4 2 0	2,496	2,495	10
4 2 2	2,279	2,280	70
5 1 1 / 3 3 3	2,148	2,148	100
4 4 0	1,972	1,973	90
5 3 1	1,885	1,886	40
6 0 0 / 4 4 2	1,860	1,860	20
6 2 0	1,765	1,764	20

h k l	d_{lues} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0 obs
5 3 3	1,703	1,702	20
6 2 2	1,683	1,682	30
+ 4 4 4	1,61	1,611	1 +
7 1 1 / 5 5 1	1,563	1,563	20
+ 6 4 2	1,49	1,491	1 +
7 3 1 / 5 5 3	1,453	1,453	20
+ 8 0 0	1,39	1,395	5 +
7 3 3	1,362	1,363	10
+ 6 6 0 / 8 2 2	1,31	1,315	5 +
7 5 1 / 5 5 5	1,288	1,289	20

DIAGRAMME DE PHASES. — L'analyse thermique différentielle réalisée sur 15 échantillons de compositions différentes exprimées par le rapport des concentrations molaires

$$f = \frac{Ga_2Se_3}{Ag_2Se+Ga_2Se_3}$$

nous a permis de tracer le diagramme des phases représenté sur la figure.

A côté de la combinaison ternaire, $AgGaSe_2$ déjà décrite par Palatnik et Belova, nous mettons en évidence une deuxième combinaison inédite Ag_9GaSe_6 présentant un point de fusion congruente situé à 758°C. De part et d'autre de ce composé, on observe deux eutectiques E_1 et E_2 correspondant respectivement à des températures de 748 et 720°C pour des compositions f de 0,075 et 0,18.

En outre le séléniure ternaire Ag_9GaSe_6 présente entre autre un phénomène thermique réversible à +8°C.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Une première étude cristallographique de la phase Ag_9GaSe_6 a été effectuée à partir d'un diffractogramme de poudre réalisé avec la radiation K_α du cuivre à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff préalablement étalonnée avec α-Al_2O_3.

Le tableau donne les distances interréticulaires mesurées et calculées dans l'hypothèse d'un réseau cubique, les indices *h k l* correspondants, ainsi qu'une estimation du rapport des intensités à la raie la plus intense. Les raies marquées + n'ont pas été utilisées dans l'affinement du paramètre.

La parité des indices *h k l* montre que le système cristallin est cubique de type F. Un affinement du paramètre par la méthode des moindres carrés conduit à une valeur de $a = 11{,}159 \pm 0{,}007$ Å.

CONCLUSION. — En définitive, l'étude du système Ag_2Se-$AgGaSe_2$ nous a permis de mettre en évidence une combinaison ternaire nouvelle, Ag_9GaSe_6, présentant un point de fusion congruente à 758°C.

Selon nos premières déterminations cristallographiques, une telle phase cristalliserait dans un système cubique du type F analogue à celui de la phase Ag_8GeTe_6 synthétisée par Gorochov ([6]). Les paramètres cristallins de ces deux combinaisons sont très voisins : 11,159 Å pour Ag_9GaSe_6 et 11,566 Å pour Ag_8GeTe_6. La structure de Ag_8GeTe_6 déterminée récemment par Rysanek, Laruelle et Katty ([5]) est caractérisée par un réseau stable d'atomes de tellure consolidé par un tétraèdre compact $GeTe_4$. Dans cette charpente les ions Ag^+ occupent en désordre statistique à des taux variés les sites tétraédriques et peuvent migrer facilement d'un site à l'autre. Dans un tel arrangement la mise en ordre des ions Ag^+ se traduit par des transitions réversibles à −29 et −52°C pour la combinaison Ag_8GeTe_6 ; un phénomène analogue doit également se produire pour le composé Ag_9GaSe_6 qui accuse notamment une transition réversible à +8°C.

Des essais d'obtention de monocristaux sont en cours, de manière à préciser les caractéristiques structurales de ce nouveau séléniure ternaire Ag_9GaSe_6.

(*) Séance du 27 octobre 1976.
(1) Ce travail a bénéficié d'une aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) S. PALATNIK et E. K. BELOVA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, Neorg. Mater, 3, 1967, p. 2194.
(3) S. PALATNIK et E. K. BELOVA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, Neorg. Mater, 3, 1967, p. 967.
(4) J. DESCOS et J. M. PARIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 706.
(5) N. RYSANEK, P. LARUELLE et A. KATTY, *Acta Cryst.*, B 22, 1976, p. 692.
(6) O. GOROCHOV., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2263.

Laboratoire de Chimie minérale III,
Université Claude-Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dihydrothiépinnes hétéropolycycliques tri et tétracycliques.* Notes (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, transmise par M. Georges Champetier.

De nouvelles dihydrothiépinnes à squelette hétéropolycyclique ont été synthétisées à partir de thiols (ou de thiolithiens) hétérocycliques et de l'*o*-bromométhyl benzoate d'éthyle; ont été ainsi obtenus les dihydro-4.9 [2] benzothiépinno [3.4-*b*] furanne, dihydro-4.9 thiéno [2.3-*c*] [2] benzothiépinne, dihydro-5.10 thiéno [3.2-*c*] [2] benzothiépinne, dihydro-5.10 thiéno [3.4-*c*] [2] benzothiépinne, dihydro-7.12 [2] benzothiépinno [3.4-*b*] benzofuranne, [1] benzothiéno et [1] benzosélénophéno [2.3-*c*] [2] benzothiépinnes. A partir de composés chlorométhylé ou bromométhylé hétérocycliques et du thiosalicylate d'éthyle, 2 autres dihydrothiépinnes complexes ont pu être préparées. Au cours de ces synthèses une réaction de déshydrogénation désulfurante a été mise en évidence.

Depuis la première synthèse par l'un de nous en 1946 de la tétrahydro-2.3.4.5 [1] benzothiépinne ([1]) (Homothiochromanne) de très nombreuses recherches ont été effectuées dans le domaine des thiépinnes polycycliques et hétéro polycycliques ([2]) surtout du fait des propriétés pharmacologiques de certains de leurs dérivés : ainsi le Prothiaden ([3]) (I *c*) est un antidépresseur puissant de la famille de la dihydro-6.11 dibenzo [*b*, *e*] thiépinne (I *b*) ([4 a, b]). Parmi les analogues sulfurés de (I *c*) les dérivés thiéno [2.3-*c*] [2] benzothiépinnes tels que (II) ou « dithiaden » présentent des activités pharmacodynamiques importantes ([5]). Tout récemment ont été découvertes les propriétés antihistaminiques des dérivés de la dihydro-5.10 thiéno [3.2-*c*] [2] benzothiépinne tel que (III *c*).

Par contre à l'exclusion de (I *b*) aucun hétérocycle fondamental dihydrothiépinnique n'a été décrit à ce jour et nous présentons ici une méthode générale pour leur obtention par utilisation de la méthode de réduction au moyen de $LiAlH_4.AlCl_3$ des oxo composés correspondants. Leur synthèse est réalisée en 3 étapes par condensation d'un thiol sodé (ou d'un thio lithien hétérocyclique) avec l'*o*-bromométhyl benzoate d'éthyle ([7]) [cette technique nous semble plus générale ([8]) que celle au phtalide employée habituellement ([9 a, b])].

Nous avons ainsi obtenu à partir des thiolithiens (IV *a*) et (V *a*) les esters éthyliques (méthyl-5 furyl et thiényl thiométhyl-2)-2 benzoïques (IV *b*) et (V *b*) (rendement 80 %). Les acides correspondants sont cyclisés (75 % de rendement) au moyen de l'APP-xylène (ébullition 3 h) respectivement en les cétones (X *a*) et (X *b*). Les dihydro-4.9 thiépinnes attendues ont été obtenues par réduction au moyen de $LiAlH_4.AlCl_3$ (rendement 95 %).

De même à partir du thiophène-3 thiol et du diméthyl-2.5 thiophène-3 thiol nous accédons aux esters (VI *a*) et (VI *b*) dont les acides correspondants sont cyclisés dans les mêmes conditions en les cétones tricycliques (III *a*) et (XI *a*) réduites en les dihydrothiépinnes (III *b*) et (XI *b*).

A partir des sels de lithium des benzo [*b*] furyl, thiényl et séléniényl-2 thiols (VII *a*), (VIII *a*) et (IX *a*) nous accédons successivement (85 %) de rendement) aux esters (VII *b*), (VIII *b*) et (IX *b*), aux acides, aux cétones tétracycliques (70 % de rendement, APP-xylène) (XII *a*), (XIII *a*), (XIV *a*) et enfin après réduction (90 % de rendement) aux dihydro-7, 12 thiépinnes correspondantes (XII *b*), (XIII *b*) et (XIV *b*). La réduction de la cétone (XIII *a*) au moyen du mélange de $LiAlH_4$-$AlCl_3$ dans des conditions plus drastiques (E : 15 h) conduit à une réaction de déshydrogénation désulfurante avec production

unique du composé bien connu ([10]) (XV). Cette réduction non constatée dans les autres séries oxygénée et séléniée étudiées ici, a déjà été mise en évidence dans d'autres conditions expérimentales dans le domaine des dihydro-6.11 dibenzo [*b*, *e*] thiépinne-11-ones ([11]).

(Ia) Y=O
(Ib) $Y=H_2$
(Ic) $Y=CH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$

II ($CH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$)

(IIIa) Y=O
(IIIb) $Y=H_2$
(IIIc) $Y=CH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$

(IVa) X=O, Z=Li
(IVb) X=O, Z=A
(Va) X=S, Z=Li
(Vb) X=S, Z=A

(VIa) R=H
(VIb) $R=CH_3$

$A=CH_2$–C_6H_4–$COOC_2H_5$

(VIIa) X=O, Z=Li
(VIIb) X=O, Z=A
(VIIIa) X=S, Z=Li
(VIIIb) X=S, Z=A

(IXa) X=Se, Z=Li
(IXb) X=Se, Z=A

(Xa) X=O, Y=O
(Xb) X=S, Y=O
(Xc) X=O, $Y=H_2$
(Xd) X=S, $Y=H_2$

(XIa) Y=O
(XIb) $Y=H_2$

(XIIa) X=O, Y=O
(XIIb) X=O, $Y=H_2$
(XIIIa) X=S, Y=O
(XIIIb) X=S, $Y=H_2$

(XIVa) X=Se, Y=O
(XIVb) X=Se, $Y=H_2$

(XV)

(XVIa) Z=H
(XVIb) Z=A

(XVIIa) Y=O
(XVIIb) $Y=H_2$

(XVIII)

(XIXa) Y=O
(XIXb) $Y=H_2$

(XX)

A partir du benzo [*b*] thiophène-3 thiol (XVI *a*), l'ester (XVI *b*) l'acide correspondant, la cétone tétracyclique (XVII *a*) et la dihydro-6.11 [1] benzothiéno [3.2-*c*] [2] benzothiépinne (XVII *b*) sont obtenus avec de bons rendements.

Enfin à partir du bromométhyl-3 thiophène et du thiosalicylate d'éthyle, l'ester (XVIII) (96 % de rendement) conduit à l'acide correspondant, à la cétone (XIX *a*) et à la dihydro-4.10 thiépinne attendue (XIX *b*). Dans les mêmes conditions le dihydro-6.12 [1] benzothiépinne [3.4-*b*] [1] benzofuranne a pu être obtenu ([12]).

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN ([8]).

L'*o*-bromométhylbenzoate d'éthyle a été préparé avec 92-95 % de rendement par action de la NBS, en présence de catalyseur, sur l'*o*-toluate d'éthyle et utilisé sans autre purification (par distillation sous 15 mm ce composé est intégralement transformé en phtalide). Les esters obtenus se présentent pour la plupart sous la forme d'huiles visqueuses ambrées et les acides, amides et cétones sous forme de paillettes incolores.

Description des composés nouveaux obtenus. — (I *a*) $C_{14}H_{10}OS$, $É_{1,1}$ 189,5°, F 83° (a. aq) [F 86 ([10])]; (I *b*) $C_{14}H_{12}S$, $É_{0,75}$ 163°, F 101° (*a*) [F 103-104° ([4 a]) et 103-105 ([4 b]) par réduction de l'oxime de (I *a*)]. (IV *b*) $C_{15}H_{16}O_3S$, $É_{0,7}$ 178°,5, $n_D^{20°}$ 1,565 0; acide corr. $C_{13}H_{12}O_3S$, $É_{0,5}$ 203°, F 123° (b. ep); amide $C_{13}H_{13}O_2SN$, F 133°,5 (b. ep). (V *b*) $C_{15}H_{16}O_2S_2$, $É_{0,8}$ 103°, $n_D^{20°}$ 1,597 3; acide corr. $C_{13}H_{12}O_2S_2$, F 110° (b. ep); amide $C_{13}H_{13}OS_2N$, F 81° (b. ep). (VI *a*) $C_{14}H_{14}O_2S_2$, $É_{3,8}$ 186°,5, $n_D^{20°}$ 1,604 5; acide corr. $C_{12}H_{10}O_2S_2$, $É_{0,75}$ 196°, F 107° (b. ep) (F 108-109° ([6]); amide $C_{12}H_{11}OS_2N$, F 123° (b). (VI *b*) $C_{16}H_{18}O_2S_2$, $É_{17}$ 223°, $n_D^{20°}$ 1,588 7; acide $C_{14}H_{14}O_2S_2$, $É_3$ 232°, F 133° (b. ep). (III *a*) $C_{12}H_8OS_2$, $É_{0,9}$ 190°, F 114° (MeOH aq), [F 116-118° ([6])]. Dihydro-5.10 thiéno [3.2-*c*] [2] benzothiépinne (III *b*) $C_{12}H_{10}S_2$, $É_1$ 165°, F 99° (a). (X *a*) $C_{13}H_{10}O_2S$ $É_{0,5}$ 179°, F 109°,5 (b. pe). Dihydro-4,9 méthyl-2 [2] benzothiépinno [3.4-*b*] furanne (X *c*), $C_{13}H_{12}OS$, $É_{0,8}$ 173°, F 131° (a). (X *b*) $C_{13}H_{10}OS_2$, $É_{1,1}$ 201°, F 81° (b. ep). Dihydro-4.9 méthyl-2 thiéno [2.3-*c*] [2] benzothiépinne. (X *d*) $C_{13}H_{12}S_2$, $É_{14}$ 170°, F 102°,5 (a). (XI *a*) $C_{14}H_{12}OS_2$, $É_{1,2}$ 190°, F 139° (a). Dihydro-5.10 diméthyl-1.3 thiéno [3.4-*c*] [2] benzothiépinne (XI *b*) $C_{14}H_{14}S_2$, $É_{2,5}$ 180°, F 115° (a). (VII *b*) $C_{18}H_{16}O_3S$, $É_{1,5}$ 235°, $n_D^{20°}$ 1,614 2; acide corr. $C_{16}H_{12}O_3S$, F 124° (b. ep); amide $C_{16}H_{13}O_2SN$, F 107° (b. ep). (VIII *b*) $C_{18}H_{16}O_2S_2$, $É_{0,6}$ 238°, $n_D^{20°}$ 1,647 9; acide corr. $C_{16}H_{12}O_2S_2$, F 130° (b. pe), amide $C_{16}H_{13}OS_2N$, F 132° (b. ep). (IX *b*) $C_{18}H_{16}O_2SSe$, $É_{0,4}$ 239°, $n_D^{20°}$ 1,658 6; acide corr. $C_{16}H_{12}O_2SSe$, F 129° (b. ep), amide $C_{16}H_{13}OSSeN$, F 127° (b. ep). (XII *a*) $C_{16}H_{10}O_2S$, $É_{0,9}$ 215°, F 125° (b. ep). Dihydro-7.12 [2] benzothiépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne (VII *b*) $C_{16}H_{12}OS$, $É_{1,1}$ 210°, F 145° (a); picrate $C_{22}H_{15}O_8SN_3$, F 159° (aa), paillettes rouge grenat. (XIII *a*) $C_{16}H_{10}OS_2$ $É_2$ 240°, F 176° (b. pe). Dihydro-7.12 [1] benzothiéno [2.3-*c*] [2] benzothiépinne, (XIII *b*) $C_{16}H_{12}S_2$, $É_1$ 228°, F 129° (a); picrate $C_{22}H_{15}O_7S_2N_3$, F 191° (aa), rouges; TNF $C_{29}H_{17}O_7S_2N_3$, F 174° (aa) grenat. (XIV *a*) $C_{16}H_{10}OSSe$, $É_{1,6}$ 240°, F 173,5° (a). Dihydro-7.12 [1] benzosélénophéno [2.3-*c*] [2] benzothiépinne (XIV *b*) $C_{16}H_{12}SSe$, F 127°; picrate $C_{22}H_{15}O_7SSeN_3$, F 180° (aa), rouge foncé; TNF $C_{29}H_{17}O_7SSeN_3$, F 160°,5 (aa) grenat foncé. (XV) $C_{16}H_{10}S$ F 162,5° [F 160,5°-168° ([10 a]) et 164° ([10 b])]. (XVI *b*) $C_{18}H_{16}O_2S_2$, $É_{0,8}$ 223°, $n_D^{20°}$ 1,646 0; acide corr. $C_{16}H_{12}O_2S_2$, F 141° (b. ep), amide $C_{16}H_{13}OS_2N$, F 121,5° (b. ep). (XVII *a*) $C_{16}H_{10}OS_2$, $É_1$ 240°, F 137° (a) jaune. Dihydro-6.11 [1] benzothiéno [3.2-*c*] [2] benzothiépinne (XVII *b*) $C_{16}H_{12}S_2$, F 133° (a. aq); picrate $C_{22}H_{15}O_7S_2N_3$, F 149° (aa) rouge;

TNF $C_{29}H_{15}O_7S_2N_3$, F 139° (aa) grenat. (XVIII) $C_{14}H_{14}O_2S_2$, $É_{3,2}$ 195°; acide corr. $C_{12}H_{10}O_2S_2$ $É_{0,8}$ 220°; F 185° (b). (XIX *a*) $C_{12}H_8OS_2$, $É_2$ 188°, F 130° (MeOH) jaune. Dihydro-4.10 thiéno [3.2-*c*] [1] benzothiépinne (XIX *b*) $C_{12}H_{10}S_2$, $É_2$ 160°, F 80° (a). Dihydro-6.12 [1] benzothiépinno [3.4-*b*] [1] benzofuranne (XX) $C_{16}H_{12}OS$, $É_{0,8}$ 190°, F 99° (a); picrate $C_{22}H_{15}O_8SN_3$, F 132° (a) jaune.

Abréviations : APP, acide polyphosphorique; b, benzène; a, alcool; aa, alcool absolu; ep, éther de pétrole; TNF, trinitro-2.4.7 fluorénone; corr., correspondant; aq. aqueux.

(*) Séance du 12 juillet 1976.

(1) P. Cagniant et A. Deluzarche, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 677.

(2) A. Rosowsky, *Seven Membered Heterocyclic Compounds*, (*Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 26, Ed. A. Weissberger, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 730 et suivantes).

(3) M. Protiva, M. Rajnser, Z. Votava et J. Metysova, *Czech. pat.*, 105-590, 15 novembre 1962; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, 10.010; fabriqué par les laboratoires Crookes, Nottingham 5611, Angleterre.

(4) (*a*) V. Henevsova-Seidlova, M. Rajsner, E. Adlerova et M. Protiva, Monatsh. Chem., 96, 1965, p. 650; (*b*) V. Henevsova-Seidlova et M. Protiva, *Czech. pat.*, 122, 942, 15, 5, 1967; *Chem. Abstr.*, 69, 1968, 43 818.

(5) Entre autres, *voir* M. Protiva, M. Rasjner, E. Adlerova, V. Seidlova et Z. J. Vejdolek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 29, 1964, p. 2161.

(6) M. Rajsner, J. Metys, B. Kakac et M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 40, 1975, p. 2905.

(7) Méthode décrite pour la synthèse des dihydro-6.11 dibenzo [*b*, *e*] oxépinne-11-ones à partir des phénates alcalins : B. M. Bloom et J. R. Tretter, Belgian pat., 641.498, 18 juin 1964; *Chem. Abstr.*, 64, 1966, 719.

(8) P. Cagniant et G. Kirsch, recherches en cours sur la généralisation de cette méthode, et la série des dihydrosélénépinnes polycycliques.

(9) (*a*) M. Rajsner et M. Protiva, *Czech. pat.*, 147.108, 15 janvier 1973; *Chem. Abstr.*, 79, 1973, 42333; (*b*) P. M. Vanhoof, *Ger Offen* 2, 249.917, 15 mars 1973; *Chem. Abstr.*, 78, 1973, 147 832.

(10) (*a*) E. Campaigne et S. W. Osborn, *J. Heterocycl. Chem.*, 5, 1968, p. 655; (*b*) P. Cagniant, F. Besse et D. Cagniant *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4435.

(11) E. Volanschi, C. Vladescu et C. Volanschi, *Rev. Roum. Chim.*, 19, 1974, p. 755.

(12) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 829.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition d'organomagnésiens en présence de sels de cuivre* (I) *sur les alcools α-alléniques.* Note (*) de MM. **René Gelin** et **Michel Albrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactifs de Grignard en présence de sels de cuivre (I) s'additionnent sur la double liaison terminale (non substituée) des alcools α-alléniques pour donner des alcools allyliques E.

Il est connu que les complexes du cuivre (I) et d'organolithiens ou d'organomagnésiens s'additionnent sur les composés alléniques activés [(1)-(10)].

Dans le cadre de notre étude de l'action de dérivés métalliques [(11), (12)] sur les alcools alléniques, nous avons introduit des complexes mixtes du cuivre (I). Une communication récente sur l'addition d'organomagnésiens catalysée par des sels cuivreux sur le butadiène-2.3 ol-1 (13), nous incite à présenter nos propres résultats sur des alcools alléniques substitués **1**. Les organomagnésiens en présence de sels de cuivre (I), s'additionnent quel que soit le rapport magnésiens/sels de cuivre (I) sur le carbone γ des alcools **1** à l'exception de **1** *d* pour donner d'une manière régio et stéréospécifique, les alcools α-éthyléniques **2** de configuration E. L'alcool allénique **1** *d* substitué en γ ne réagit pas. Par contre, la substitution du carbone α n'a aucune influence tant sur le rendement que sur la stéréosélectivité de la réaction.

$$\underset{\mathbf{1}}{R{-}\overset{\gamma}{C}H{=}C{=}\overset{\alpha}{C}(R')CH_2OH} \xrightarrow[R=H]{R''MgX,\ ICu} \underset{\mathbf{2}}{(R''{-}CH_2)(H)C{=}C(R')(CH_2OH)}$$

R \ R'	H	CH_3	nC_4H_9
H	a	b	c
CH_3	d		

$R'' = C_2H_5$, $i{-}C_3H_7$, $n{-}C_4H_9$

Les « ates » complexes du cuivre (I) dérivés d'organolithiens (méthyle ou *n*-butyle; homo ou hétérocuprates) se sont révélés sans action. Les alcools α-alléniques de départ sont intégralement récupérés. Par contre, les « ates » complexes du cuivre (I) dérivés d'organomagnésiens, préparés suivant (14) par action d'un alkyl-cuivre sur un réactif de Grignard, réagissent bien et c'est le radical du magnésien qui s'additionne, comme précédemment, à l'extrémité du système allénique s'il n'est pas substitué pour donner les alcools allyliques E. L'addition du radical du magnésien est en accord avec les observations sur les réactions des « ates » complexes dans lesquels la sélectivité du transfert du radical du magnésien est de règle (14).

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — Une solution éthérée (100 cm^3) de 5.10^{-2} mole d'organomagnésien est ajoutée à une suspension de x mole d'iodure cuivreux dans 100 cm^3 d'éther anhydre à −70°C. Après 2 h on ajoute une solution éthérée (50 cm^3) de 2.10^{-2} mole d'alcool α-allénique à −60°C. Au bout de 3 h on laisse remonter la température à 0°C. Le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution de chlorure d'ammonium et extrait à l'éther. Les rendements ont été déterminés par CPV (colonne « Carbowax » 20 M) par la méthode de l'étalon interne (benzoate de méthyle ou amylbenzène).

Les alcools allyliques E **2** non substitués en α issus de l'alcool allénique **1** *a* sont obtenus avec des rendements de 80 à 90 % et leurs caractéristiques sont en accord avec la littérature. R″ = C_2H_5 ([15]); R″ = *i*-C_3H_7 ([16]); R″ = *n*-C_4H_9 ([18]).

Méthyl-2 *hexène*-2 *ol*-1 (E) **2** *b*, R″ = C_2H_5 : à partir du méthyl-2 butadiène-2.3 ol-1 et du bromure d'éthyl magnésien avec un rendement de 85 %. n_D^{18} = 1,447 6; litt. : n_D^{25} = 1,445 0 (configuration non précisée) ([20]).

RMN ($CDCl_3$, δ.10/TMS) : 0,9 (t, 3 H, CH_3CH_2, J = 6, 5 Hz); 1,4 (m, 2 H, CH_3CH_2); 1,65 (s, 3 H, $CH_3C=$); 2,04 (m, 2 H, $CH_2C=$); 2,4 (s, 1 H, OH); 4,02 (s, 2 H, CH_2OH); 5,49 (t, 1 H, CH=, J = 7 Hz).

L'attribution de la géométrie de la double liaison peut se faire à partir du déplacement des protons du groupe CH_2OH qui est plus faible pour les alcools E que pour les alcools Z. Cet écart est d'environ 0,1 à $0,15.10^{-6}$ ([19]).

Après traitement de cet alcool en solution benzénique en présence de benzophénone par des rayons ultraviolets [(selon le mode opératoire de ([19])], son spectre RMN montre la présence d'un pic à $4,22.10^{-6}$ qui correspond aux deux protons du CH_2OH de l'alcool (Z).

Méthyl-5 *butyl*-2 *hexène*-2 *ol*-1 (E) **2** *c*, R″ = *i*-Pr : à partir du butyl-2 butadiène-2.3 ol-1 avec du bromure d'isopropyl magnésium avec un rendement de 80 %. n_D^{18} = 1,454 8;

Analyse : $C_{11}H_{22}O$, calculé %, C 77,58; H 13,02; trouvé, C 77,86; H 12,99.

RMN (CCl_4; δ.10/TMS) : 0,90 (d, 6 H, $(CH_3)_2C$, J = 6 Hz); 1,4 (m, 1 H, $(CH_3)_2CH$); 1,95 (t, 2 H, $CH_2C=$, J = 7 Hz); 3,8 (s, 1 H, OH); 3,92 (s, 2 H, CH_2OH); 5,4 (t, 1 H, CH=, J = 7 Hz).

(*) Séance du 27 octobre 1976.

(1) M. KALLI, P. D. LANDOR et S. R. LANDOR, *Chem. Comm.*, 1972, p. 593.
(2) M. KALLI, P. D. LANDOR et S. R. LANDOR, *J. chem. Soc. Perkin* I, 1973, p. 1347.
(3) P. VERMEER, J. MEIJER et L. BRANDSMA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1975, p. 112.
(4) J. MEIJER et P. VERMEER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1974, p. 183.
(5) H. KLEIN, H. EIJSINGA, H. WESTMIJZE, J. MEIJER et P. VERMEER, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 947.
(6) J. BERLAN, M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 295.
(7) K. KOOSHA, J. BERLAN et M. L. CAPMAU, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1633.
(8) K. KOOSHA, J. BERLAN, M. L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1284 et 1291.
(9) P. CRABBE et E. VELARDE, *Chem. Comm.*, 1972, p. 241.
(10) J. C. DAMIANO, J. L. LUCHE et P. CRABBE, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 779.
(11) R. GELIN, S. GELIN et M. ALBRAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1946.
(12) R. GELIN et M. ALBRAND, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 847.
(13) J. C. DUBOUDIN, B. JOUSSEAUME et A. BONAKDAR, *Journées de Chimie Organique d'Orsay*, septembre 1976.
(14) D. E. BERGBREITER et J. M. KILLOUGH, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 2750.

([15]) J. G. R. ELFERINK, J. VAN NOORWIJK, V. M. P. SCHEURS et C. A. SALEMINK, *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 11, 1972, p. 989.
([16]) E. S. HUYSER et L. R. MUNSO, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1436.
([17]) J. C. HILLYER et J. T. EDMONS, *Chem. Abstr.*, 46, 1953, 8669 h.
([18]) M. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 315.
([19]) SA LE THI THUAN et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1861.
([20]) J. COLONGE, G. DESCOTES et Y. BAHUREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 619.

Institut national des Sciences appliquées,
Laboratoire de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de la pandoline et de l'épi-20 pandoline. Corrélations chimiques avec la velbanamine et l'isovelbanamine.* Note (*) de M. **Jean Le Men**, Mmes **Georgette Hugel**, **Monique Zeches**, **Marie-Josèphe Hoizey**, **Louisette Le Men-Olivier** et M. **Jean Lévy**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les structures de la (+) pandoline **1** et de la (+) épi-20 pandoline **2** sont confirmées, et leur configuration absolue au niveau de C-20 est déterminée par des corrélations antipodales avec la (+) velbanamine et la (+) isovelbanamine : la (+) pandoline est transformée en (−) velbanamine et possède donc la configuration 20 R; la (+) épi-20 pandoline est transformée en (−) isovelbanamine et possède donc la configuration 20 S.

La structure de la (+) pandoline **1**, alcaloïde du *Pandaca calcarea*, du *P. debrayi* et du *P. caducifolia* [(1), (2)], ainsi que sa configuration absolue *à l'exception du centre d'asymétrie* C-20, ont été déterminées par une corrélation chimique avec la (+) catharanthine [(2), (3)].

La (+) épi-20 pandoline **2**, isolée du *P. caducifolia* (1), montre avec la (+) pandoline **1** de nombreuses analogies spectrales, qui suggèrent que les deux alcaloïdes ne diffèrent que par la configuration du C-20. Une publication récente de Bruneton, Cavé, Hagaman, Kunesch et Wenkert (10) propose pour ces deux alcaloïdes les configurations présentées sur les formules, sur la base des spectres de RMN du ^{13}C.

La présente Note confirme indépendamment ces résultats au moyen de corrélations avec la velbanamine et l'isovelbanamine.

PASSAGE DE LA (+) PANDOLINE **1** A LA (−) VELBANAMINE **4**. — Soumise à une hydrogénation catalytique (C/Pd) dans le méthanol additionné d'acide trifluoroacétique, la (+) pandoline **1** fournit la (+) méthoxycarbonyl-16 velbanamine **3** (Rdt 70 %), F 180-182°, $(\alpha)_D + 5°$ ($CHCl_3$); $M^{\cdot +}$ 356; ultraviolet (4) 228 (4,47), 286 (3,95), 293 (3,93); infrarouge, 1 715, 3 400, 3 550; RMN du ^1H, 0,92 [(t), 3 H, J = 7 Hz, CH_2-CH_3], 3,64 [(s) 3 H, CO_2CH_3]; 5,71 [(dd) 1 H, H-16 (5)]; 8,66 [(m) NH]. Ce composé est vraisemblablement identique à la seco-3,7 pandoline-B de Wenkert et coll. (10).

Le composé **3**, chauffé dans HCl aqueux à 5 %, est transformé en un dérivé **4**, F 137-142°; $(\alpha)_D$ −56° ($CHCl_3$), identique en tous points à l'exception du signe du pouvoir rotatoire à un échantillon authentique de (+) velbanamine **5** (6). Aucune trace d'isovelbanamine **7** n'est décelée à l'issue de la réaction.

La pandoline **1** possède donc la configuration 20 R dans laquelle le groupement OH occupe l'orientation α.

PASSAGE DE LA (+) ÉPI-20 PANDOLINE **2** A LA (−) ISOVELBANAMINE **7**. — La même suite de réactions est appliquée à la (+) épi-20 pandoline **2**.

A l'issue de l'hydrogénation catalytique, la (+) méthoxycarbonyl-16 isovelbanamine **6** est isolée (Rdt 37 %), non cristallisée, $(\alpha)_D$ +31° (MeOH); $M^{\cdot +}$ 356; ultraviolet 228 (4,46), 287 (3,92), 294 (3,88); infrarouge 1 725, 3 400, 3 550; RMN du ^1H, 0,95 [(t) 3 H, CH_2-CH_3]; 3,67 [(s) 3 H, CO_2CH_3]; 5,06 [(d) 1 H, J = 10 Hz, H-16 (5)]; 8,6 [(m) 1 H, NH].

Après chauffage en milieu acide et séparation par chromatographie sur couche épaisse de silice, un dérivé **7** est isolé, F 189-193°; $(\alpha)_D$ −21° (MeOH), dont les propriétés physiques et spectrales sont identiques à celles de la (+) isovelbanamine **8** (7). La (−) isovel-

1 2

3 R = CO_2CH_3

4 R = H

6 R = CO_2CH_3

7 R = H

5 8

banamine **7** ainsi obtenue est accompagnée de traces de (−) velbanamine **4**, en accord avec les résultats de Kutney ([7]) qui décrit l'épimérisation très partielle en milieu acide de la (+) isovelbanamine **8** en (+) velbanamine **5**.

L'épi-20 pandoline **2** possède donc la configuration 20 S, dans laquelle le groupement OH occupe l'orientation β.

Ces résultats permettent d'interpréter les différences de réactivité constatées entre la pandoline **1** et l'épi-20 pandoline **2** :

— la pandoline **1** est moins polaire en chromatographie sur couche mince, et s'acétyle plus difficilement que l'épi-20 pandoline **2**.

– l'échange avec D_2O (RMN du ^1H) est moins rapide dans le cas de la pandoline; le signal du proton échangeable se situe, à concentration égale, à $2{,}85.10^{-6}$ pour la pandoline **1** et à $2{,}0.10^{-6}$ pour l'épi-20 pandoline **2**.

Le cycle D des deux alcaloïdes adopterait une conformation chaise; dans la pandoline **1**, le groupement OH en 20, en position α axiale, peut engager une liaison hydrogène avec le doublet de l'azote basique, ce qui en diminue la réactivité. Dans l'épi-20 pandoline, l'hydroxyle en 20, en position β équatoriale, apparaît plus réactif.

(*) Séance du 18 octobre 1976.

(1) M. Zeches, M.-M. Debray, G. Ledouble, L. Le Men-Olivier et J. Le Men, *Phytochemistry*, 14, 1975, p. 1122 (les dénominations 20 R et 20 S ont été inversées dans cette publication et doivent être corrigées).

(2) J. Le Men, G. Lukacs, L. Le Men-Olivier, J. Lévy et M. J. Hoizey, *Tetrahedron Lett.*, 1974, p. 483.

(3) M. J. Hoizey, C. Sigaut, M. J. Jacquier, L. Le Men-Olivier, J. Lévy et J. Le Men, *Tetrahedron Lett.*, 1974, p. 1601.

(4) Les spectres ultraviolets sont mesurés en solution dans le méthanol. La position des maximums en nanomètres est suivie entre parenthèses du log ε.

(5) La configuration en 16 des dérivés **3** et **6** est déduite de la position du H-16 en RMN, comparée à celle du H-16 du couple vincadine ($5{,}64.10^{-6}$)-épi-16 vincadine ($4{,}08.10^{-6}$) (8) et du couple des méthoxy-carbonyldihydrocleavamines issues de catharanthine (série antipodale de pandoline) : isomère B, 16 S ($5{,}02.10^{-6}$) et isomère C 16 R ($3{,}87.10^{-6}$) (9).

(6) N. Neuss, M. Gorman, H. E. Boal et N. J. Cone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1509. Le Dr. N. Neuss nous a fourni un échantillon de (+) velbanamine.

(7) J. P. Kutney et F. Bylsma, *Helv. chim. Acta*, 58, 1975, p. 1672. Les auteurs n'indiquent pas le pouvoir rotatoire de l'isovelbanamine.

(8) J. Mokry et I. Kompis, *Chem. and Ind.*, 28, 1964, p. 1988.

(9) J. P. Kutney, W. I. Cretney, J. R. Hadfield, E. S. Hall et V. R. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1704.

(10) J. Bruneton, A. Cavé, E. W. Hagaman, N. Kunesch et E. Wenkert, *Tetrahedron Lett.*, 1976, p. 3567.

E.R.A. au C.N.R.S. n° 319,
Faculté de Pharmacie,
51, rue Cognacq-Jay,
51096 Reims Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle synthèse totale de la (dl) éburnamonine.* Note (*) de MM. **André Buzas**, **Christian Herisson** et **Gilbert Lavielle**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation anionique suivie d'une décyanation permet un passage rapide des éburnanecarbonitriles-16 (1), **3** et **4** aux cétones **5** et **6**. Les nitriles sont obtenus par addition de l'énamine **1** à l'α-chloroacrylonitrile, puis par une réduction chimique de l'intermédiaire **2**.

La vincamine et la vincamone **6** [ou (−) éburnamonine] possèdent, semble-t-il, une action comparable sur la circulation cérébrale (2). Malgré cette activité intéressante, la vincamone a, pour le moment, suscité beaucoup moins d'efforts de synthèse que la vincamine. [Pour des synthèses *totales* de la (dl) éburnamonine *voir* (3), (4), (5), (6)].

Nous proposons une synthèse rapide et offrant de bons rendements de la (dl) éburnamonine **6** et de son isomère, la (dl) épiéburnamonine **5**. La voie utilisée est celle décrite sur le schéma.

L'énamine **1** (4) s'additionne sur l'α-chloroacrylonitrile dans le chlorure de méthylène pour conduire directement au composé pentacyclique **2**, isolé sous forme de perchlorate. **2**, F 260°C, Rdt 90 %, infrarouge (KBr) absence de bande NH indole; 1 650 cm^{-1} (ν C = N^+)

La réduction chimique de **2** dans le milieu zinc, acide chlorhydrique, éthanol (7), conduit ensuite à un mélange de quatre produits, observés en chromatographie sur couche mince.

Les deux premiers produits, de faible polarité, sont isolés en même temps après chromatographie sur colonne. Le mélange **3** (des deux épimères 16 α et 16 β) cristallise alors (8) : **3**, F 140°C; Rdt 45 %; infrarouge (KBr) 2 760 et 2 820 cm^{-1} (bandes de Bohlmann) (9).

Le mélange des deux autres produits **4** (épimères 16 α et 16 β) (8) est ensuite isolé sous forme d'huile et utilisé brut dans la séquence suivante; **4**, Rdt 45 %, infrarouge (KBr) pas de bandes de Bohlmann.

L'oxydation de **3** selon la méthode décrite par D. S. Watt (10) conduit rapidement à la (dl) épiéburnamonine **5**, F 135°C (hexane), Rdt 82 %, Litt. 135-137°C (4).

Le mélange **4**, oxydé dans les mêmes conditions, fournit la (dl) éburnamonine avec un excellent rendement : **6**, F 200°C (éthanol), Rdt 84 %, Litt. 203-204 [(3), (5)], 201-202 (2).

Le spectre infrarouge de **6** est superposable à celui de la vincamone préparée par hémisynthèse à partir de la vincamine.

MODE OPÉRATOIRE. — *Perchlorate de déhydro*-21.4 *dihydro*-16.17 *éburnaménine-carbonitrile*-16. — A une solution refroidie de 50 ml de dichlorométhane, on ajoute 1 g (4.10^{-3} mole) de **1** puis 1 g ($1,2.10^{-2}$ mole) de 2-chloroacrylonitrile. On agite quelques heures à température ambiante et on concentre la solution sous vide. Le résidu est repris par 50 ml d'un mélange éthanol-acétate d'éthyle (50-50) contenant 2 ml d'acide perchlorique. On essore le précipité formé : poids 1,4 g de **2**.

Eburnanecarbonitrile-16. — A une suspension de 3,8 g ($9,4.10^{-3}$ mole) de **2** et de 10 g de zinc en poudre dans 150 ml d'éthanol, on coule en 15 mn, 40 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après 3 h d'agitation à température ambiante, on filtre le zinc et la solution

1) CH_2Cl_2
2) ClO_4H

Zn/HCl

1) $B^{\ominus}$
2) O_2/HMPT

5 (dl)épiéburnamonine

6 (dl)éburnamonine

est concentrée sous vide. Le mélange est alors repris dans 150 ml d'eau et extrait par 3×100 ml de chlorure de méthylène. Les phases organiques réunies sont alcalinisées par une solution d'ammoniaque à 10 %, séchées et évaporées : poids 2,7 g.

Le résidu est chromatographié sur colonne de silice (60 g) et le mélange **3** est élué en tête par le chlorure de méthylène : poids 1,2 g de **3**.

Le mélange **4** est ensuite élué par le mélange chlorure de méthylène-méthanol (4-1) : poids 1,2 g de **4**.

(*dl*) *éburnamonine*. — A une solution de $3,5.10^{-3}$ mole de cyclohexylisopropylamidure de lithium (préparée par action du butyllithium sur l'amine) dans 5 ml de THF et 5 ml de HMPT refroidie à $-78°C$, on ajoute 800 mg ($2,6.10^{-3}$ mole) du mélange **4** en solution

dans 5 ml de THF. La solution vire au rouge et au bout de 10 mn on fait barbotter l'oxygène. On laisse revenir la solution à température ambiante et la coloration disparaît. Après 30 mn, on traite par 50 ml de chlorure de méthylène et on lave par 3×20 ml d'une solution de métabisulfite. Après séchage et évaporation, on récolte 640 mg de **6** qu'on recristallise dans l'éthanol.

(*) Séance du 4 octobre 1976.

(1) Nomenclature suivant J. Le Men et W. I. Taylor, *Experientia*, 21, 1965, p. 508.
(2) M. Aurousseau, M. Dupont, C. Rondeaux et J. C. Rondeaux, *Chim. Ther.*, 3, 1972, p. 235.
(3) M. F. Bartlett et W. I. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5942.
(4) E. Wenkert et B. Wickberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1580.
(5) Roussel-Uclaf, Fr. Dem. 2 213 276, 9 janvier 1973.
(6) J. L. Hermann, G. R. Kieczykowski, S. E. Normandin et R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 801-804.
(7) J. Gootjes et W. Th. Nauta, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1427.
(8) L'étude de la stéréochimie de ces différents isomères sera publiée ailleurs.
(9) L'apparition de ces bandes confirme la relation α, β du proton en 21 et du substituant éthyle en 20.
(10) S. J. Selikson et D. S. Watt, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 267.

A. B. et C. H. :
Faculté de Technologie,
Laboratoire de Synthèse Organique,
45100 *Orléans-La-Source;*

G. L. :
Laboratoires Sauba,
260, *rue de Rosny,*
93104 *Montreuil-sous-Bois.*

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-TROISIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 283

NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1977

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie minérale

Pages

Chimie organique

Chimie biologique

Chimie biologique appliquée

II. — AUTEURS